ÉTUDE DE LA RÉACTION CHIMIQUE AU VOISINAGE DES POINTS DE TRANSFORMATION DU SECOND ORDRE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

par

MARC DAIRE

STRASBOURG 1967

N° d'ordre 398
ARCHIVES CNRS AO 1320

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

en vue du

GRADE DE DOCTEUR -ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MARC DAIRE
Ingénieur ENSCS
Licencié - ès - Sciences
Maître Assistant à la Faculté des Sciences

1ere Thèse:

ÉTUDE DE LA RÉACTION CHIMIQUE AU VOISINAGE DES POINTS DE TRANSFORMATION DU SECOND ORDRE DES MÉTAUX ET ALLIAGES

2 ème Thèse:

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20mars 1967 devant la commission d'examen:

MM. H. FORESTIER	Président
J. BYE	
E. DANIEL	
J. BENARD	Membre Invité

Imprimé Berenz
Représentant: M. Kiefer – Nouvelle Cité 17 – 67 Lingolsheim

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG
FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE G. MILLOT.
Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.
Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. CAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
Cl. LEVI	T.T.P.	Biologie générale
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONGCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique

P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mathématiques
P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	P.S.C.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique mathématique
P. GABRIEL	P.S.C.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie

Professeur associé

S.R. DE GROOT ..... Physique nucléaire

Maître de Conférences

H. DANAN	Physique
A. CLAUSS	Chimie propédeutique
Mme WINTER Chr.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
R. OMNES	Physique théorique
Mme D. CAGNIANT	Chimie
E. FOLLENIUS	Zoologie
J. LUCAS	Géologie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
J. WEIL	Chimie biologique
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
D. FOATA	Mathématiques
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique

Maître de Conférences associé

V. AVANISSIAN ..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

A mes parents

A ma femme

A Monsieur Hubert FORESTIER
Professeur à la Faculté des Sciences
de Strasbourg
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
de Chimie

Hommage de profonde reconnaissance

Nous sommes heureux de pouvoir exprimer ici notre reconnaissance à Monsieur H. FORESTIER, Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie, d'avoir bien voulu guider nos recherches, sans nous ménager ses conseils et son appui.

Nous exprimons tous nos remerciements à Messieurs J. BYE et E. DANIEL, Professeurs à la Faculté des Sciences de Strasbourg, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail.

Nous remercions particulièrement Monsieur A. CLAUSS maître de conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg pour les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués ; Mademoiselle J. BOISSIER, Maître-Assistant et Monsieur J. BOUYSSOU, collaborateur technique, pour leur participation très efficace à ce travail ; et tous nos camarades de laboratoire pour leur bonne volonté si souvent mise à contribution.

INTRODUCTION

Il y a une trentaine d'années, on admettait encore couramment que l'activité chimique des corps solides était seulement fonction de leur composition et de la dimension de la surface de contact. La métallographie démontrait quotidiennement l'influence de la structure cristalline et de la texture sur la réactivité (différentiation des plans et des grains par attaque micrographique). Mais l'idée que d'autres facteurs pouvaient modifier la réactivité des solides ne s'imposait que lentement,et J.A. HEDVALL prêchait dans le désert lorsqu'il affirmait en 1938 : "in transitional states solid substances attain relative maxima of activity". Et pourtant, l'étude d'un certain nombre de réactions, en fonction de la température, entreprise principalement dans son laboratoire et celui de H. FORESTIER avait montré que le passage à la température de transformation, tant du premier que du second ordre, conduisait fréquemment à des anomalies de rendements et de vitesses de réaction.

L'existence de perturbations des lois cinétiques autour des points de transformation du premier ordre semble a priori normale. Aussi l'étude de réactions au voisinage des transformations du second-ordre est-elle intéressante, tant d'un point de vue industriel que scientifique, en raison de l'absence de modifications de la structure. Plusieurs travaux ont mis en évidence la généralité de phénomènes anormaux à la température de transition, pour des types différents de transformation de deuxième espèce. Mais aucune interprétation cohérente n'a, à l'heure actuelle, pu être proposée.

Le but initial de notre travail était d'étendre l'étude de ces phénomènes à des réactions mettant en jeu des métaux et des alliages, afin de tenter de donner une interprétation plus précise de l'ensemble des résultats acquis.

Nous avons donc cherché à séparer les facteurs qui favorisaient plutôt tel ou tel type d'anomalies, en utilisant, lorsque cela était possible, des réactions dont les mécanismes sont assez bien connus. Nous avons été ainsi conduits à entreprendre l'étude de l'influence de la dimension des échantillons et des durées de réaction au cours de l'oxydation du fer ; de la dilution des atomes magnétogènes sur la chloruration et la sulfuration d'alliages nickel-cuivre ; puis l'examen, par voie électrochimique, de la réaction d'ionisation du gadolinium, autour du point de Curie. La mise en évidence, grâce à l'existence d'une anomalie de réactivité, d'une transformation ordre-désordre dans les alliages fer-vanadium en phase σ , nous permettra de constater, une fois de plus, la généralité du phénomène.

De plus, il y a une dizaine d'années, a été découvert dans notre laboratoire un phénomène nouveau, relançant ainsi l'intérêt du sujet : dans certains alliages, une anomalie de réactivité se manifeste non seulement à la température de Curie de l'alliage mais encore à la température de Curie du constituant ferromagnétique, pourtant en solution solide. Ce phénomène n'étant pas général, nous avons été conduits à en préciser les limites d'apparition. En utilisant quelques alliages judicieusement choisis, nous avons examiné l'influence du rapport surface sur volume des échantillons, des durées de réaction, de la liaison chimique, de la concentration des composants de l'alliage, et de la réactivité relative des constituants.

L'ensemble de cette étude a donc été scindée en deux parties. La première partie traite de l'anomalie de réactivité chimique observée au voisinage des températures de transformation de deuxième espèce des métaux et alliages. L'exposé des résultats expérimentaux est complété par l'interprétation générale qu'il est possible d'en déduire. La seconde partie de ce travail traite des anomalies observées à la température de Curie du métal magnétogène de certains alliages binaires. L'examen des résultats montre qu'à l'heure actuelle seule une amorce d'interprétation peut être proposée.

PREMIERE PARTIE

REACTIVITE CHIMIQUE
AU VOISINAGE DU POINT DE CURIE
DES METAUX ET ALLIAGES

CHAPITRE I

LIMITES D'EXISTENCE DE L'ANOMALIE OBSERVEE A LA TEMPERATURE DE CURIE D'UN METAL PUR.

I POSITION DU PROBLEME

Au cours de l'étude d'une réaction chimique nous observons généralement une variation monotone du degré d'avancement, de la vitesse, du rendement, en fonction de la température. Des perturbations des lois cinétiques apparaissent aux températures de transformation de lère espèce des corps en présence, par suite de l'existence d'une chaleur latente de transformation (1 à 3).

Il était assez vraisemblable de penser que les transformations de deuxième espèce, sans chaleur latente, ne pouvaient avoir aucune influence sur les réactions chimiques. Pourtant, en 1925, G. TAMMAN et G. SIEBEL (4) notèrent un comportement différent des alliages Fe-Ni soumis à oxydation, dans les domaines ferromagnétique et paramagnétique. Puis, vers 1935, deux écoles . celle de J.A. HEDVALL à Göteborg et celle de H. FORESTIER à Strasbourg, publièrent plusieurs résultats tendant à prouver qu'une anomalie de réactivité se manifestait au voisinage du point de Curie ferromagnétique.

Cependant, il apparut assez rapidement que les anomalies pouvaient se manifester de deux façons différentes. Lorsque nous représentons graphiquement un rendement en fonction de la température, nous observons soit une discontinuité (fig. 1), soit un maximum (fig.2) à la température de Curie. La représentation des constantes de vitesses en coordonnées d'Arrhenius

$$\log k = f\left|\frac{1}{T}\right|$$

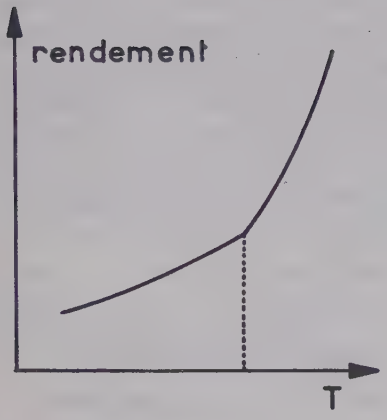


Fig. 1

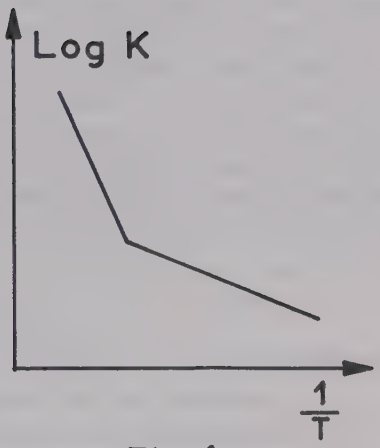


Fig. 1a

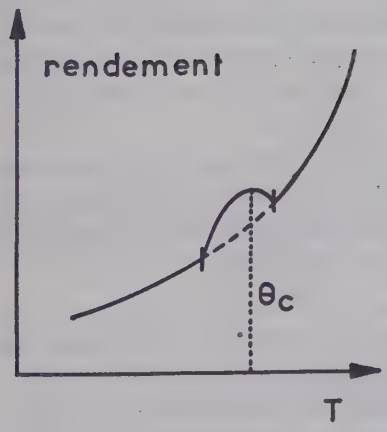


Fig. 2

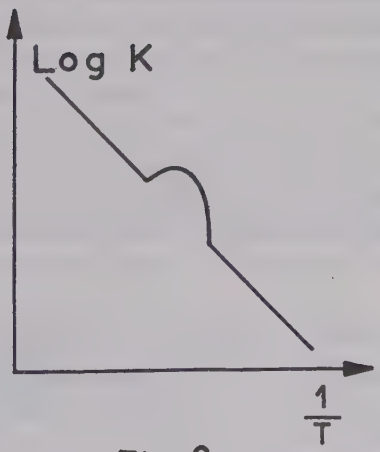


Fig. 2a

présente alors une allure nettement différente : la transformée de la figure 1 donne deux segments de droite de pente différente (fig 1a) ; le graphique (2) est transformé en (2a) qui présente encore un maximum. Le premier type d'anomalie, signalé en 1934 par J.A. HEDVALL (5), a reçu le nom d'effet Hedvall ; le second type, signalé en 1936 par H. FORESTIER (6), est connu sous le nom d'effet Forestier. En résumé, nous dirons que la caractéristique de l'effet Hedvall est une discontinuité des énergies d'activation à la température de Curie, alors que la caractéristique de l'effet Forestier est l'existence d'un maximum du taux de réaction à la température de Curie.

Nous pouvons classer les réactions étudiées jusqu'ici, au voisinage du point de Curie, en trois catégories principales :

- réactions de décomposition sur catalyseurs ferromagnétiques
- réactions à l'état solide
- réactions métal-gaz

Les premières ont été, de beaucoup, les plus étudiées (7 à 11). Elles font apparaître une fréquence de l'effet Forestier incomparablement plus grande que celle de l'effet Hedvall. Si dans certains cas l'existence de l'effet Hedvall peut paraître douteuse, par suite du nombre insuffisant de températures mises en oeuvre, il n'en reste pas moins vrai que cet effet est incontestable dans la réaction de conversion de l'hydrogène ortho-para sur le nickel (8) ou la décomposition de l'acide formique sur des alliages Co-Pd (5).

Les réactions à l'état solide ont été principalement étudiées par H. FORESTIER et R. LILLE (6). Si l'effet Forestier est net, une superposition de l'effet Hedvall peut néanmoins être envisagée. Mais l'étude cinétique étant incomplète, un doute subsiste.

Par contre, le problème paraît moins simple dans les réactions mettant en jeu l'action d'un gaz sur un métal (oxydation, sulfuration etc...). L'existence d'un maximum de réactivité a été clairement démontrée par G. NURY (12), au cours de ses recherches sur la cémentation et la nitruration du fer, du nickel et de certains alliages ; mais, là encore, les méthodes de mesure employées (variation de dureté ou de résistivité électrique) n'ayant pas permis une étude cinétique

complète, il a été impossible de vérifier la superposition éventuelle des deux effets. En outre, G. NURY (12) a noté une tendance à l'effacement des maxima observés à la température de Curie, lorsque la durée de réaction augmente. L. SEIGNEURIN (13) a prouvé que les taux d'oxydation de métaux ferromagnétiques passaient par un maximum au point de Curie, et confirmé la tendance à la disparition de l'effet Forestier pour des durées de réaction élevées. Cependant, l'oxydation d'alliages Fe-Cr, du nickel d'après H. UHLIG (14), et (15), du fer d'après F. de CARLI (2), se poursuit avec changement de l'énergie d'activation à la température de Curie et ne présente pas de maximum. Il semble donc que lors des réactions d'oxydation, cémentation ... la durée de réaction ait une certaine influence sur la prédominance de l'effet observé à la température de Curie.

De plus, il nous est apparu, dès le début de ce travail, que le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ des échantillons utilisés jouait un rôle non négligeable. En effet, alors que la mise en évidence d'anomalies à la température de Curie ne pose pas de problèmes majeurs dans le cas des réactions catalytiques ou à l'état solide, un certain tatonnement des conditions expérimentales s'avérait nécessaire, pour les réactions des gaz sur les métaux. L'anomalie pouvait passer complètement inaperçue, lorsque la durée de réaction ou les dimensions des particules étaient mal choisies.

Ces résultats antérieurs nous ont conduit à examiner en priorité l'influence de la granulomètrie et des durées de réaction, au cours de la mise en évidence d'anomalies de réactivité à la température de Curie des métaux purs.

II INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

Une méthode simple de recherche de l'anomalie de réactivité au point de Curie du fer consiste à oxyder à temps constant, à température constante et sous atmosphère contrôlée (air sec renouvelé)

des particules de fer. Les tôles fines ne donnant que des anomalies nulles (16) ou peu marquées (13), nous avons cherché à déterminer l'ampleur de l'effet observé avec des limailles de fer Armco de granulométrie différentes. L'amplitude est chiffrée par le rapport $\frac{a}{b}$ des surfaces mesurées sur la courbe degré d'avancement = f(T) (fig. 3). Les résultats sont résumés sur la figure 4. Nous voyons que dans le cas du fer, l'anomalie se manifeste avec le maximum de netteté lorsque les particules ont des dimensions comprises entre 200 et 400 µ.
Pour les dimensions plus grandes, le maximum s'estompe en raison de la diffusion comme nous le montrerons ultérieurement ; tandis que les particules de faible granulométrie sont trop réactives.

III INFLUENCE DES DUREES DE REACTION - ETUDE CINETIQUE

Nous avons vu que la recherche des conditions expérimentales posait le problème de la durée de réaction. D'une façon générale, les auteurs qui ont étudié les cinétiques d'oxydation de métaux ferromagnétiques purs (fer et nickel essentiellement) ne se sont pas attachés particulièrement à la mise en évidence d'une éventuelle anomalie à la température de Curie. Des points expérimentaux assez éloignés sont suffisants pour la détermination des lois cinétiques dans un grand intervalle de température ; mais ils ne permettent pas toujours de déceler une anomalie à la température même de Curie. Ainsi, les travaux de C.E. BIRCHENALL (17) et J. PAIDASSI (18), qui font catuellement autorité, ne mentionnent aucune anomalie au point de Curie du fer.
Il était donc indispensable de reprendre une étude cinétique plus complète dans le cas de l'oxydation du fer, dont les mécanismes sont aujourd'hui parmi les mieux connus.

A) Oxydation du fer à l'état divisé

Méthode expérimentale

Le fer Armco a été utilisé sous forme de limaille de dimensions comprises entre 200 et 400 µ. afin de nous placer dans les

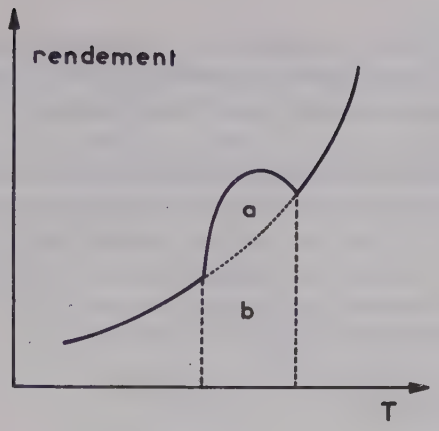


Fig. 3

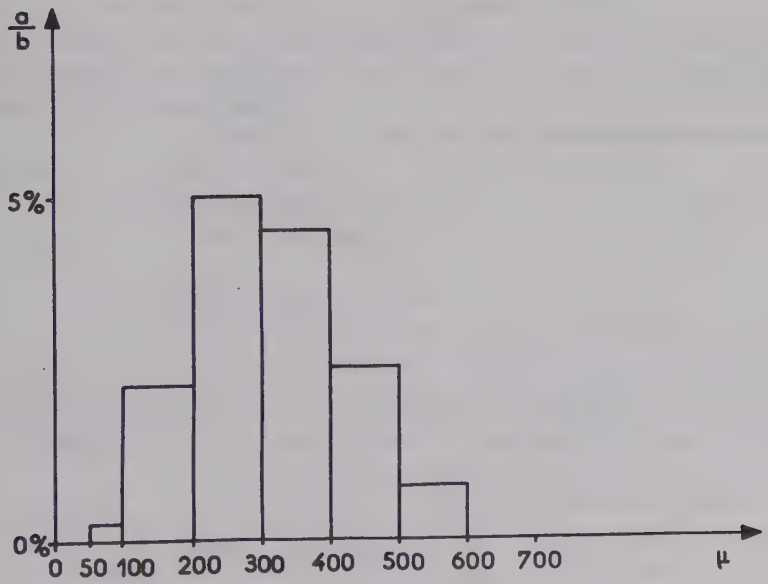


Fig. 4

conditions optima de mise en évidence de l'anomalie. Cette limaille a été oxydée sous atmosphère d'air sec renouvelé, à la pression atmosphérique, dans une thermobalance DAM type Ugine-Eyraud.

Une des grandes difficultés de la cinétique à des températures différentes de l'ambiante est la détermination de l'instant zéro. Nous avons utilisé une faible quantité de limaille (100 mg), disposée dans un petit creuset de platine à parois minces. Une vérification préalable nous a montré que dans ces conditions l'équilibre thermique était atteint après 15 secondes.

Dépouillement des résultats

Les courbes $p = f(T)$ où p représente le poids d'oxygène fixé sur 100 mg de limaille ont été dépouillées afin d'atteindre les coefficients de vitesse des différentes lois qui s'appliquaient.

Les lois cinétiques de croissance des couches d'oxydes de fer sont déjà connues. Pour les couches épaisses, la vitesse de croissance est déterminée par la diffusion des ions à travers l'oxyde présent elle est donc inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche. Ceci nous conduit à une loi parabolique de la forme

$$p^2 = K_p t + C_1 \qquad \text{pour les couches compactes } (K_p \text{ en } g^2.cm^{-4}.sec^{-1})$$

$$p = K\sqrt{t} + C_2 \qquad \text{pour les couches imparfaites } (K \text{ en } g.cm^{-2}.sec^{-1/2})$$

Des lois de type logarithmique rendent compte en général des oxydations peu poussées, avec de fines pellicules d'oxydes. Pour des durées de réaction suffisantes nous pouvons écrire :

$$p = K_1 \log t + C_3 \qquad (K_1 \text{ en } g.cm^{-2}.\left|\log t\right|^{-1})$$

Dans le cas d'oxydes de type p, et c'est le cas pour FeO, cette loi indique que le mécanisme régulateur est un transport de cations (19).

La recherche des domaines de validité des lois cinétiques a été effectuée à l'aide des transformées $p^2 = f(t)$, $p = f(\sqrt{t})$ et $p = f(\log t)$. Lorsque les points expérimentaux sont alignés, nous pouvons raisonnablement admettre que la loi est applicable. Simultanément, nous obtenons les valeurs des constantes de vitesse par la mesure des pentes de ces transformées, et les valeurs de C_1 et C_2 (ordonnées à l'origine).

Nous constatons que la loi parabolique réduite

$$p^2 = K_p t + C_1$$

s'applique après 15 minutes de réaction.

Mais les résultats sont également bien représentés par la loi parabolique complète :

$$p = K\sqrt{t} + C_2$$

après 7 minutes de réaction.

Entre 2 et 10 minutes une bonne approximation est donnée par la loi logarithmique

$$p = K_1 \log t + C_3$$

Nous ne connaissions pas avec précision la surface de la limaille utilisée ; aussi les coefficients de vitesses ont été exprimés en unités arbitraires proportionnelles aux unités habituellement adoptées. Ainsi

K_p est exprimé en $\%^2\ u^{-1}$ ou u représente l'unité de temps (pour la commodité de dépouillement u a été prise égale à 25 sec

K $\%\ u^{-1/2}$

K_1 $\%\ |\log u|^{-1}$

Les constantes ainsi déterminées nous permettent la construction des courbes

$$\log K = f\left|\frac{1}{T}\right| \qquad \text{(Fig. 5,7 et 9)}$$

ainsi que des courbes

$$C = f(T) \qquad \text{(Fig.6 et 8)}$$

Examen de la loi parabolique réduite

Nous remarquons que l'équation

$p^2 = K_p t + C_1$ peut se mettre sous la forme

$p^2 = K_p(t + t_o)$

Ceci revient à admettre que l'instant zéro de la loi se produit pour des valeurs négatives de t. Ce point déjà signalé par plusieurs auteurs a donné lieu à des controverses (20), la signification physique de cette constante t_o n'apparaissant pas clairement.

Puisque la croissance globale des couches d'oxydes obéit entre 650 et 850° à des lois paraboliques réduites, nous pouvons dire que, même aux environs de la température de Curie, la diffusion des ions Fe^{++} à travers la couche de FeO est le mécanisme régulateur.

Mais l'examen des énergies d'activation déduites des diagrammes $Kp = f(\frac{1}{T})$ (fig. 5) montre que le domaine 650 - 850° peut être décomposé en 3 intervalles de température :

- 650 - 750° où l'énergie d'activation de la réaction est d'environ 26 kcal.
- 800 - 850° où l'énergie d'activation est pratiquement identique à la précédente
- 750 - 800° où les points expérimentaux peuvent être alignés sur la droite représentative d'une énergie d'activation nettement plus élevée d'environ 42 kcal.

Sans préjuger de la nature exacte des mécanismes réac tionnels, nous pouvons déjà affirmer que pour les couches épaisses, les

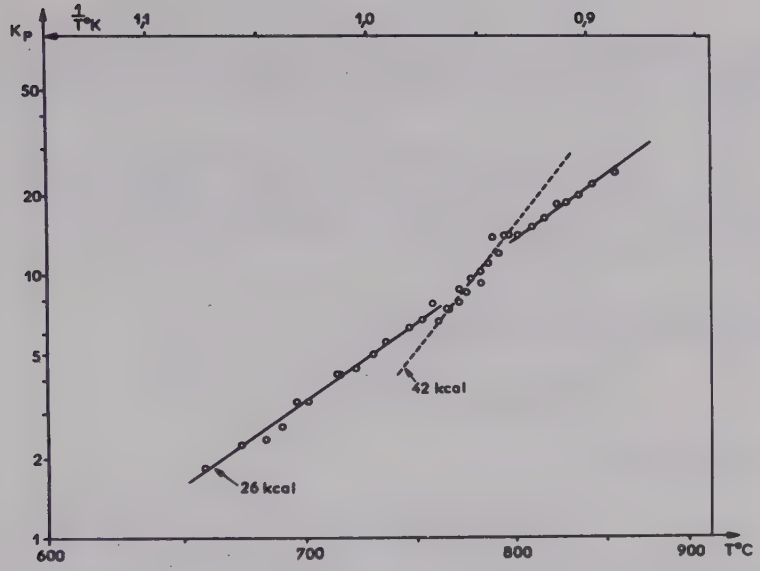


Fig 5. Constantes Kp en coordonnées d'Arrhenius

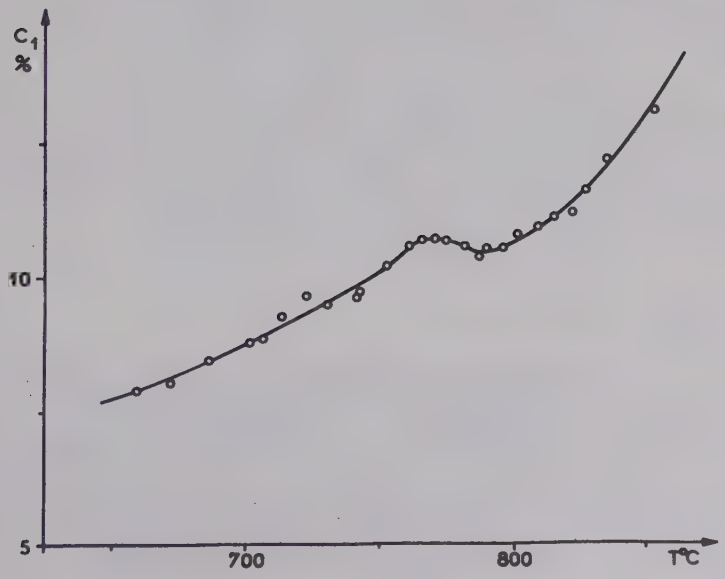


Fig 6. Ordonnée à l'origine C_1

processus d'oxydation en régime sont les mêmes dans les états para et ferromagnétiques mais sont modifiés aux environs de la température de Curie. (x)

Enfin, la courbe $C_1 = f(T)$ (fig 6) montre une augmentation anormale de la constante d'intégration au point de Curie, indiquant par là une accélération de l'oxydation avant le domaine de validité de la loi parabolique réduite.

examen de la loi parabolique complète

L'équation $p = K\,t + C_2$

peut aussi s'écrire $p - p_o = K\,t$

Cette façon d'écrire donne un sens physique à la constante C_2. Elle chiffre l'épaisseur minimum (équivalente à p_o) de la couche d'oxydes avant l'application de la loi de croissance parabolique.

Les énergies d'activation sont nettement différentes dans les domaines ferromagnétique (27 kcal) et paramagnétique (40 kcal), mais nous devons noter une certaine dispersion des valeurs des coefficients de vitesse vers 770°, point de Curie du fer (Fig 7).

La loi parabolique étant applicable, nous admettons donc provisoirement, que la diffusion des cations à travers l'oxyde commande la cinétique. Mais une influence du substrat métallique se fait certainement sentir, puisque l'énergie d'activation ne conserve pas une valeur constante dans l'intervalle 650 - 850°.

(x) Nous n'attachons pas une importance exagérée à la valeur absolue des énergies d'activation calculées, qui sont faibles en regard des valeurs généralement admises dans le cas de l'oxydation du fer. Ceci peut s'expliquer par la configuration particulière des grains de limaille ; l'interface réactionnel rétrécit en même temps qu'augmente le degré d'avancement. L'utilisation de limaille amplifie donc les permiers stades de l'oxydation, alors que pour les durées plus longues les poids d'oxygène fixé tendent à être inférieurs à ceux que l'on obtiendrait avec une surface réactionnelle invariable.
(Fig. 10, page 17)

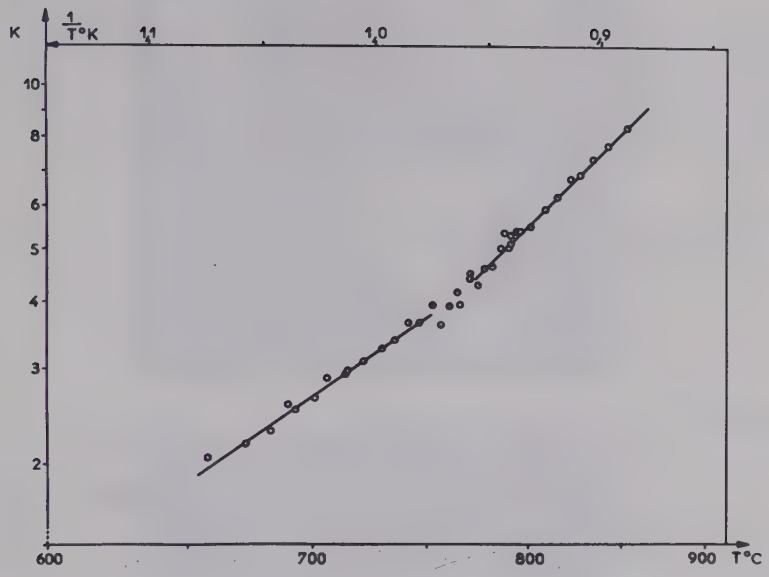


Fig 7. Constantes K en coordonnées d'Arrhénius

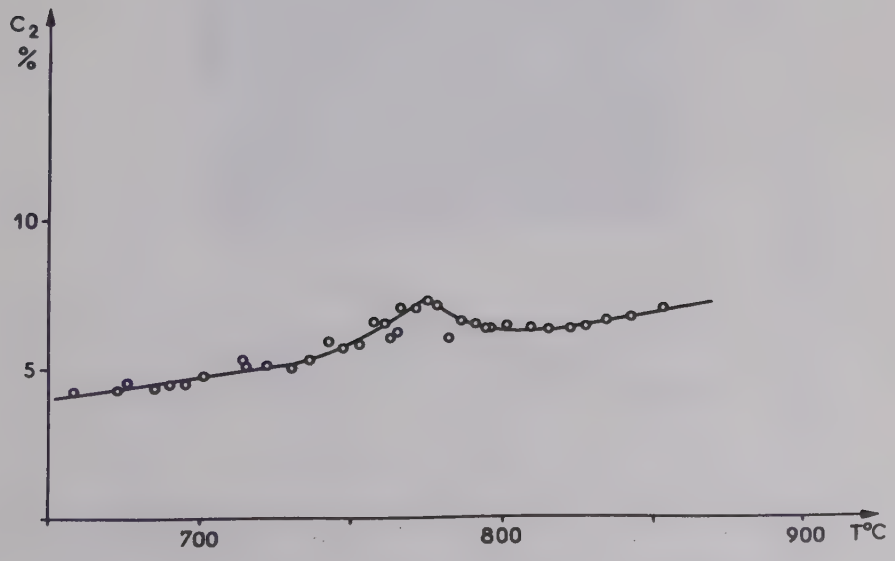


Fig 8. Ordonnée à l'origine C_2

Il est intéressant de noter qu'en dehors de la zone de Curie, où elle atteint des valeurs plus élevées, la constante C_2 conserve le même ordre de grandeur quelle que soit la température . (Fig 8). L'épaisseur nécessaire à l'établissement du régime parabolique varie peu avec la température, sauf à la température de Curie où la réactivité doit alors être considérée comme plus grande.

examen de la loi logarithmique

La loi logarithmique peut s'écrire

$$p = K_1 \log t + C_3$$

en donnant des limites aux valeurs de t.

Nous constatons que dans son domaine de validité, elle est applicable aux états ferro et paramagnétiques, quoiqu'avec des valeurs différentes des énergies d'activation (Fig 9) . Mais les coefficients de vitesse calculés au voisinage du point de Curie n'obéissent pas à une loi régulière en fonction de la température.

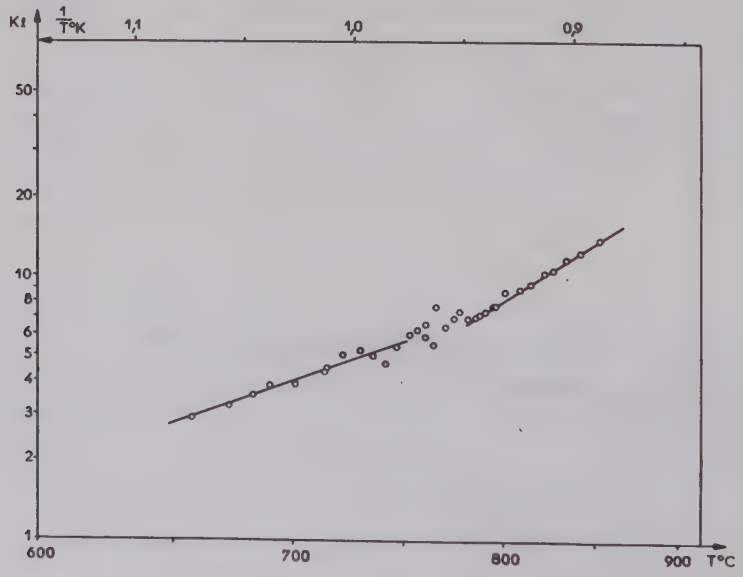


Fig 9. Constantes de loi logarithmique en coordonnées d'Arrhénius

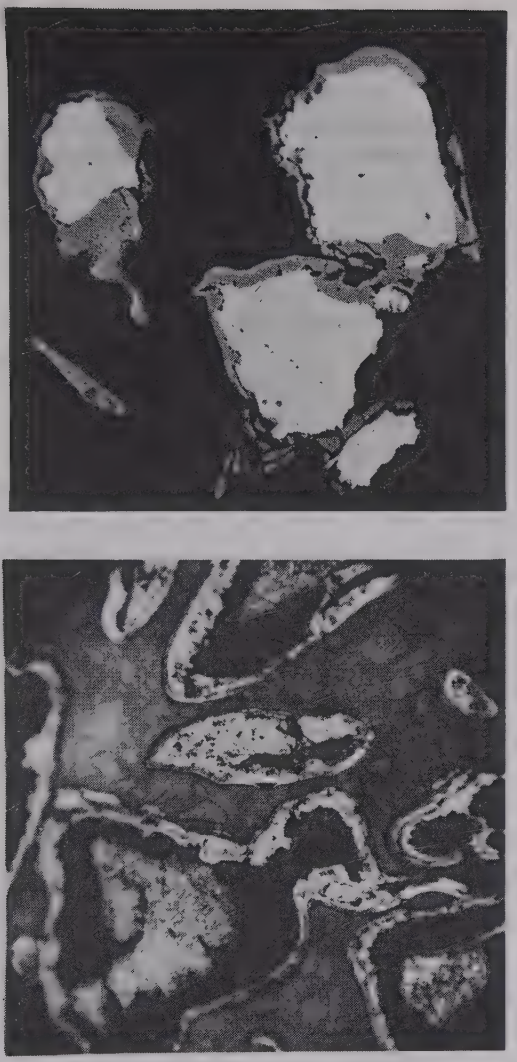


Fig 10 Micrographie de grains de limaille de fer oxydés
a) 5 min. b) 85min. et attaqué

Nous en déduisons que les mécanismes proposés pour expliquer la croissance des films minces sont fortement perturbés dans la zone du point de Curie.

Conclusion

Nous constatons que les transformées log K = $f(\frac{1}{T})$ ne présentent pas d'effet Forestier, sauf peut-être pour la loi logarithmique. Mais les valeurs de C_1 et C_2 passent par un maximum à la température de Curie. C_1 et C_2 chiffrent, d'une façon globale, l'avancement de la réaction avant l'application de la loi parabolique. Donc les pourcentages d'oxygène fixé passent par un maximum avant l'application des lois paraboliques, c'est à dire pour les durées de réaction faibles. La loi logarithmique s'appliquant pour des durées de réaction intermédiaires, est partiellement influencée au voisinage du point de Curie ; ceci expliquerait la dispersion observée autour de 770° C sur la transformée log K_1 = $f(\frac{1}{T})$.

Nous pensons ainsi expliquer la disparition progressive de l'anomalie de réactivité lorsque le temps de réaction augmente. L'oxydation peut être décomposée en deux étapes principales :

- une première étape, brève, où la diffusion ne joue aucun rôle, et où la réactivité est maximum à la température de Curie.

- une seconde étape où la diffusion contrôle progressivement la cinétique, et où la réactivité est moins affectée à la température de Curie.

Seules les expériences réalisées au cours de la première étape donneront un effet Forestier marqué ; par contre, les expériences réalisées au cours de la deuxième étape présenteront une atténuation de l'effet Forestier, avec superposition de l'effet Hedvall.

Il était donc intéressant de chercher à atteindre le degré d'avancement de l'oxydation dans les premiers instants de la réaction.

B) Vitesses initiales d'oxydation du fer.

Les courbes obtenues au cours des premiers instants

de l'oxydation du fer en limaille sont difficilement utilisables, en raison principalement de la dispersion dûe vraisemblablement à une mauvaise reproductibilité des surfaces initiales. Nous avons donc été conduits à entreprendre, autour de la température de Curie, l'étude des vitesses d'oxydation initiales, en utilisant des échantillons de surface mesurable.

méthode expérimentale

Une telle étude a déjà été effectuée dans un domaine de température différent (800 - 1000°) par J. BENARD (21). Nous avons adopté une méthode expérimentale analogue.

Les échantillons étaient constitués de tôles de fer très pur (99,99%), ayant 3/10 mm d'épaisseur et environ 7 cm^2 de surface, et ont été polis à la pâte diamant 3μ avant oxydation. L'augmentation de poids dûe à l'oxygène fixé a été enregistrée à la thermobalance DAM type Ugine-Eyraud (vitesse de déroulement du diagramme : 1 mm/seconde).

Résultats

Nous pouvons décomposer les courbes p = f(T) obtenues en plusieurs parties (fig. 11) :

- une première période, ou période d'induction, de l'ordre de 10 secondes, où pratiquement aucune variation de poids n'est mesurable.

- une deuxième période, de l'ordre de 10 secondes, où l'oxydation débute mais où vraisemblablement la température d'équilibre n'est pas atteinte.

- une troisième période, de durée variable en fonction de la température (15 sec. à 720°, mais atteignant 300 sec à 850°) pendant laquelle la vitesse d'oxydation est constante.

- une quatrième période, pendant laquelle on tend à rattraper la loi parabolique.

Nous retrouvons l'essentiel des observations faites par J. BENARD, sauf peut être en ce qui concerne la durée de validité de la loi linéaire.

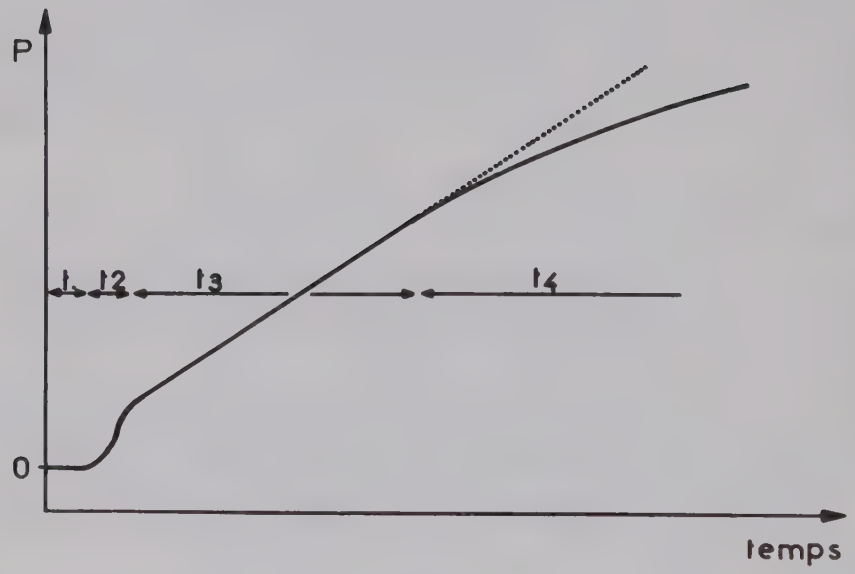


Fig 11.

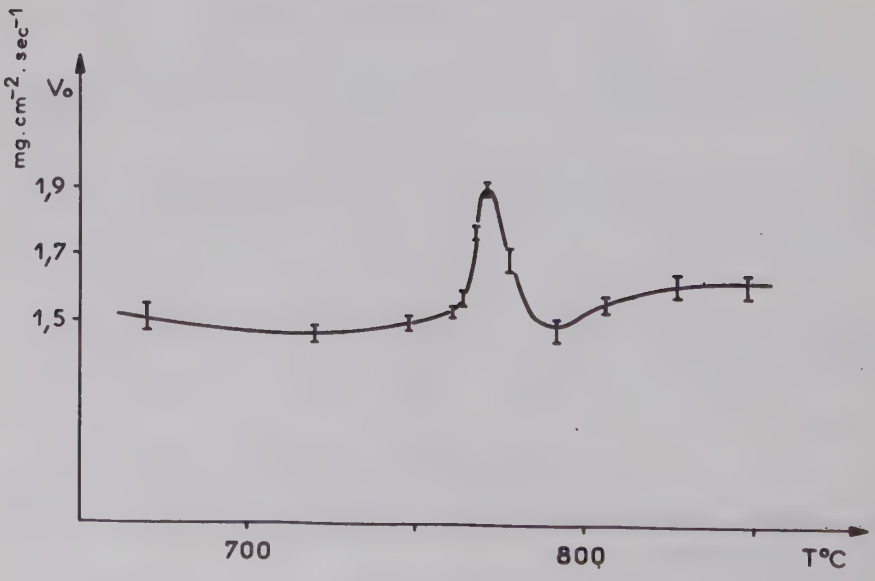


Fig 12. Vitesse initiale d'oxydation du fer à 99,99%

Si nous représentons, en fonction de la température, la vitesse d'oxydation linéaire, c'est à dire très vraisemblablement la vitesse d'oxydation initiale, nous constatons (fig. 12) que cette vitesse est sensiblement constante dans l'intervalle 750°-850° C, sauf au voisinage immédiat de 770°C, point de Curie du fer, où elle augmente d'environ 20%.

examen micrographique

Il aurait été intéressant de pouvoir comparer les résultats gravimétriques aux résultats que l'on peut déduire de l'observation micrographique. Une telle étude systématique est cependant fort difficile en raison des dimensions très faibles des couches formées (de l'ordre de 10 μ au cours de la première minute d'oxydation), et de leur fragilité dûe à leur irrégularité et à une mauvaise adhérence.

Les zones oxydées en 1 minute peuvent être classées en deux catégories principales :

- zones à couches adhérentes régulières, constituées essentiellement de FeO, mais avec des quantités notables de Fe_3O_4 (fig. 13)

- zones à couches non adhérentes, permettant à l'oxygène d'atteindre directement le métal et responsables de l'oxydation linéaire.

L'examen de ces couches n'ajoute pas de conclusions nouvelles aux résultats connus, sauf peut être sur deux points :

- l'épaisseur des couches adhérentes n'augmente pas obligatoirement régulièrement avec la température, indiquant bien par là que le mécanisme dominant n'est pas la diffusion mais la réaction de l'oxygène grâce à un mauvais isolement du métal par le FeO déjà formé.

- Enfin dans les zones de couches adhérentes l'interface métal-oxyde est régulier en raison de la pureté du fer employé, mais comporte quelques échancrures. La densité de ces échancrures est en général faible, sauf dans les échantillons oxydés à 770° C, où la fréquence de ces irrégularités semble être plus importante. Cependant, nous n'en tirons pas de conclusions définitives, le nombre d'échantillons étudiés étant encore insuffisant.

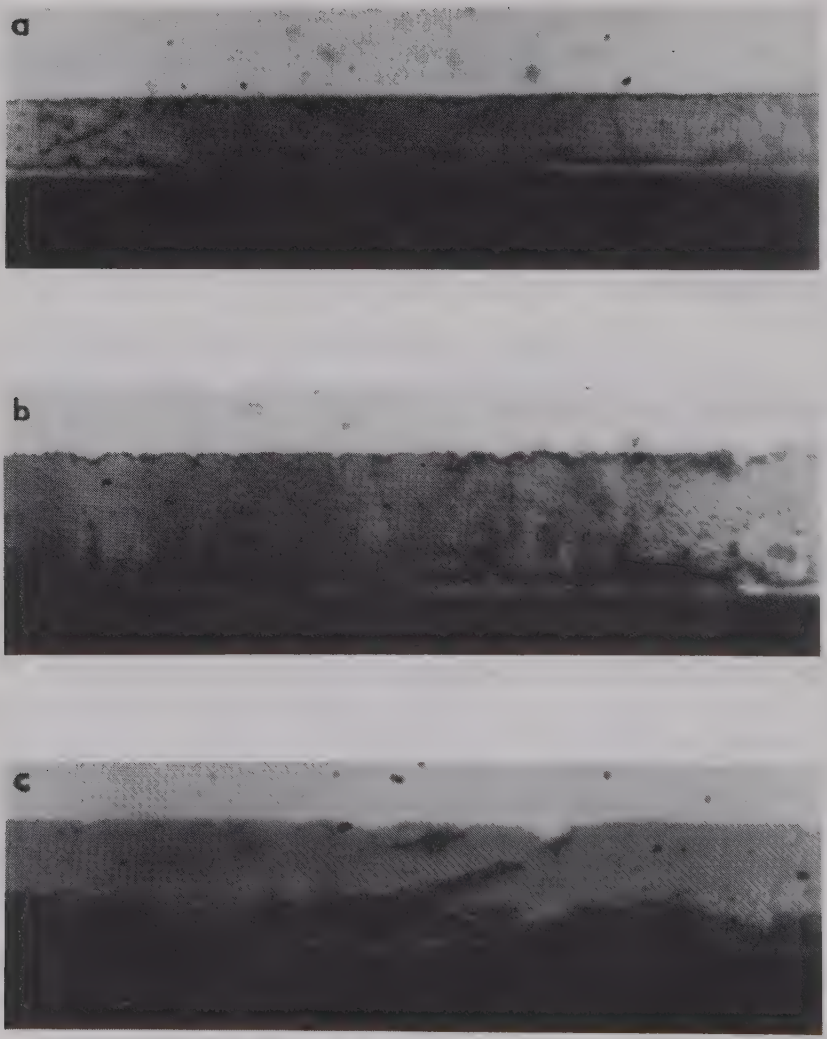


Fig 13 Micrographie de couches d'oxydation du fer à 99,99% formées en 70 sec. a) à 735°C b et c) à 770°C

G x 1500

Conclusion

Nous confirmons donc bien que l'effet Forestier consiste en une accélération de la réaction au cours des premiers instants à la température de Curie.

IV INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DANS LES ALLIAGES

La température de Curie et l'aimantation à saturation des alliages binaires, dont un constituant est ferromagnétique, diminuent le plus souvent lorsque la teneur du constituant non magnétique augmente. On est alors en droit de se demander si l'anomalie est toujours observable, lorsque les autres anomalies physiques (dilatation chaleur spécifique) diminuent d'intensité. Nous avons retenu pour cette étude les alliages nickel-cuivre. En effet, le diagramme Ni-Cu présente une solution solide totale, avec décroissance linéaire de la température de Curie (22), et nous ne risquions pas l'interférence d'éventuelles transformations lorsque la composition variait. Avec des compositions comprises entre 0 et 30% en poids de Cu, nous pouvions espérer étudier l'ampleur de l'anomalie entre 360° C et la température ambiante.

Mais nous nous heurtons au choix d'un réactif permettant d'englober toute cette gamme de température. Après de nombreux essais (x) infructueux avec des bains de nitrates ou de soufre fondus, de ClH, NH_3, CO gazeux, nous nous sommes arrêtés à l'action de SH_2 et Cl_2 sur des limailles de 150 à 300μ.

(x) Nous avons essayé d'étudier la gamme de composition 25-30% par dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré liquide et dosage du nickel, entre 0 et 100°. Nous avons bien constaté l'existence d'anomalies, mais à des températures supérieures à celles des points de Curie correspondant aux compositions essayées (25,5, 27,5 et 29,5 % de cuivre). Les alliages préparés au four à induction sous Argon recuits 250 heures à 950° (23) ne présentent pas habituellement de ségrégation. Mais, nous devons admettre que l'ordre à courte distance est difficile à éviter entre 25 et 30% de Cu, confirmant ainsi les résultats de MEYER (24).

Ces gaz présentent l'inconvénient de donner des réactions complexes : ainsi dans la zone de température considérée les chlorures de nickel et de cuivre formés tendent à se volatiliser lorsque le courant de chlore est trop violent ; les sulfures formés subissent vraisemblablement un grillage lorsque les échantillons sont retirés du four. Cependant, à température constante, à débit de gaz donné, les essais se sont révélés reproductibles.

La figure 14 représente l'augmentation de poids en % de trois échantillons (Ni pur, Ni-Cu à 2%, Ni-Cu à 4%) soumis à chloruration pendant 16 minutes à différentes températures. Un effet Forestier se manifeste à 360°, 330° et 310°, points de Curie des trois alliages. (Nous reviendrons sur l'anomalie observée systématiquement à 360° dans le chapitre VI).

La figure 15 représente l'augmentation de poids en % (durée 40 minutes) due à la sulfuration par H_2S du nickel pur, et des alliages Ni-Cu à 7% et Ni-Cu à 11%. Nous observons une anomalie à 360°, 280° et 240°, points de Curie des alliages.

Il est difficile de comparer l'ampleur des anomalies observées à des températures très différentes, d'autant plus que les mécanismes réactionnels ne sont certainement pas les mêmes. Cependant, nous pouvons essayer de chiffrer l'amplitude observée par le rapport des surfaces $\frac{a}{b}$ (voir plus haut)

Nous obtenons alors les résultats suivants :

% Cu	0	2	4	7	11
$\frac{a}{b}$ Cl_2	0,20	0,26	0,18		
$\frac{a}{b}$ SH_2	0,13			0,19	0,15

Nous en déduisons que l'intensité de l'effet Forestier reste du même ordre de grandeur lorsque la composition d'un alliage varie.

Chloruration des alliages Ni Cu

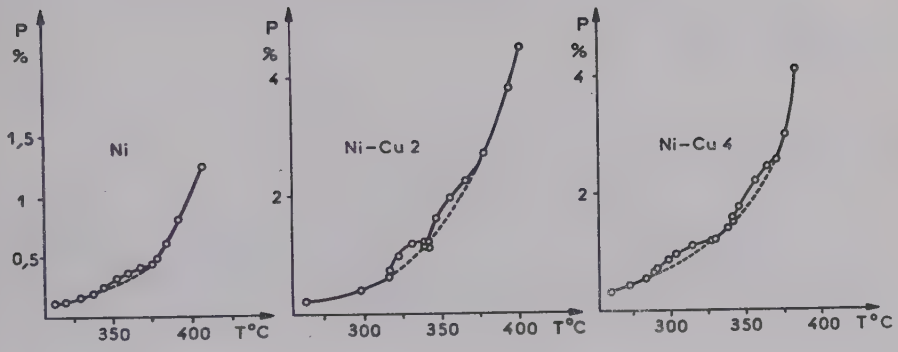


Fig.14

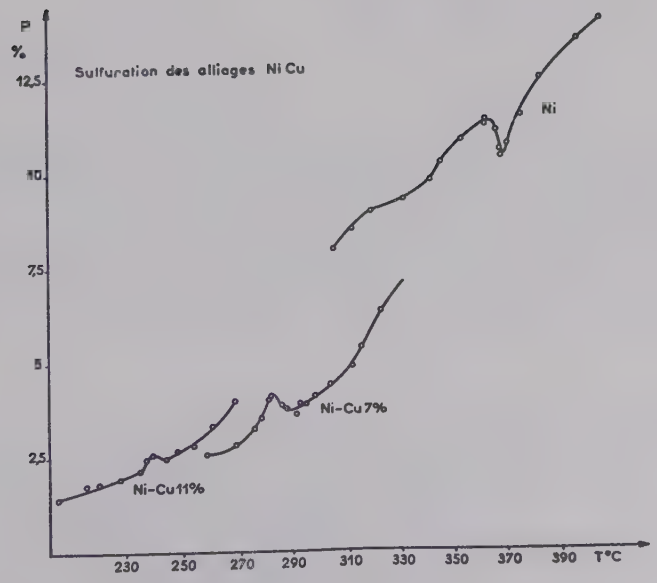


Fig.15

CONCLUSION

Nous avons réussi à mieux préciser certaines conditions d'apparition des anomalies à la température de Curie dans le cas de réactions métal-gaz.

La granulométrie des produits utilisés, et la durée de réactions ont une influence certaine. Par contre, l'aimantation à saturation semble n'avoir que peu d'influence.

Enfin, nous comprenons mieux pourquoi le phénomène est plus facile à mettre en évidence au cours de réactions catalytiques. Dans ces réactions, les échanges de liaisons sont continuels à la surface des catalyseurs et favorisent l'effet Forestier, alors que la diffusion dans les réactions métal-gaz le défavorise.

CHAPITRE II

APPROCHE THERMODYNAMIQUE

L'étude cinétique a montré que l'effet Forestier se manifestait dans les premiers instants d'une réaction d'un gaz sur un métal. Dans le cas de l'oxydation du fer, c'est donc la réaction Fe → FeO des premières couches atomiques qui serait perturbée. Il était donc intéressant de tenter d'étudier par une autre méthode la réaction Fe → Fe^{++}, ou tout autre réaction d'ionisation d'un métal ferromagnétique.

Les quatre métaux ferromagnétiques dont nous pouvons disposer sont :

le cobalt	(point de Curie 1120° C)
le fer	" " " 770
le nickel	" " " 360
le gadolinium	" " " 17

La nature exacte de la transformation magnétique du cobalt suscite encore des controverses ; certains auteurs s'appuyent sur une discontinuité très grande de la maille (25), pour admettre que la transformation est de premier ordre, bien que les états magnétiques ordonnés et désordonnés se manifestent sans changement de structure. Les autres métaux, de l'avis général, présentent des transformations de deuxième espèce.

D'après la classification d'EHRENFEST, une transformation de deuxième espèce est caractérisée par l'absence de chaleur latente, par la continuité de l'énergie libre et de sa dérivée première mais par la discontinuité de sa dérivée seconde.

Par définition la fonction thermodynamique S et le volume spécifique v sont parfaitement continus :

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \qquad \text{et} \qquad v = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Par contre

la chaleur spécifique $C_p = - T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right) = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

le coefficient de dilatation cubique $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

le coefficient de compressibilité $\chi = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

sont discontinus à la température de transformation. L'équation de KEESOM - EHRENFEST relie les discontinuités ΔC_p, $\Delta\alpha$, $\Delta\chi$, observées à la température de transformation

$$\Delta C_p \cdot \Delta\chi = T \cdot v \cdot \Delta\alpha^2$$

La variation des fonctions thermodynamiques G,H et S au cours d'une réaction peut être calculée à l'aide des valeurs des chaleurs spécifiques. Nous pouvons nous demander si la perturbation de l'enthalpie de réaction et de l'énergie libre, à la température de Curie, n'a pas une part de responsabilité dans l'anomalie. Nous avons donc tenté de mesurer les variations ΔH et ΔG, en fonction de la température, au cours de réactions d'ionisation $M \rightarrow M^{n+}$

I ENTHALPIES DE REACTION

La détermination expérimentale des enthalpies de réaction à haute température ne pouvant être effectuée au laboratoire, nous nous sommes arrêtés à la mesure de l'enthalpie de dissolution du gadolinium entre 0° et 40° C, suivant la réaction

$$Gd_{solide} + 3H^+ \longrightarrow Gd^{+++} + \frac{3}{2} H_{2gaz} + Q$$

A) Méthode expérimentale

La dissolution du gadolinium métallique à 99,9 %, a été effectuée dans l'acide chlorhydrique N suivant les méthodes calorimétriques connues (26). Des morceaux de fil de Gd, de diamètre 1 mm, soigneusement décapés au papier émeri, ont été laminés jusqu'à une épaisseur d'environ 3/10 mm pour augmenter la surface et ainsi accélérer la réaction, puis dissous dans l'acide contenu dans le calorimètre, à différentes températures.

L'élévation de température, mesurée au thermomètre différentiel gradué au 1/100° (écart-type $\sigma = 1.10^{-3}$ degré) permet de calculer la chaleur Q.

La masse en eau M a été déterminée par effet Joule (x) à plusieurs températures. La courbe de variation de M entre 0° et 40° C est linéaire et permet d'utiliser la valeur la plus probable de M à la température de l'expérience (écart-type $\sigma = 0,8$ g).

Enfin l'hydrogène formé in situ au cours de la réaction entraîne un certain nombre de calories q. Nous avons tenté de chiffrer cette déperdition supplémentaire de chaleur, en injectant au fond du calorimètre, à travers une pastille de verre fritté de l'hydrogène maintenu à la température initiale du calorimètre. Nous obtenons à 28° C une perte de 285 calories/mole d'hydrogène. Ces pertes proviennent principalement de l'entraînement de vapeur d'eau. Connaissant la tension de vapeur et la chaleur latente de vaporisation de l'eau, nous pouvons calculer la déperdition théorique de calories ainsi produite. Nous obtenons 260 calories/mole. Nous en déduisons que la correction calorimétrique q due à l'hydrogène peut être calculée à l'aide de la formule

$$q = \frac{p}{760} \cdot L \cdot \frac{3}{2}$$

où p représente la tension de vapeur de l'eau à la température t
L " la chaleur latente de vaporisation " "

(x) La résistance de platine (dont la valeur a été mesurée à chaque température d'essai) a été bobinée à l'extérieur d'un manchon de verre et enduite d'un film mince de paraffine pour éviter tout phénomène électrochimique parasite.

Des essais de reproductibilité ont montré que nous pouvions proposer les valeurs de Q avec un intervalle de confiance de 0,3 kc, avec une probabilité de 95%.

B) Résultats

Les résultats sont résumés dans le tableau I

température (°C)	m masse de Gd dissoute mg	Δt (°C)	M masse en eau (g)	q correction hydrogène	Q kcal/mole
3,3	165,0	0,3938	433,2	0,10	162,6
12,1	172,6	0,4067	438,5	0,20	162,8
16,7	219,4	0,5125	441,2	0,30	162,4
18,1	216,3	0,5054	442,0	0,32	162,75
18,7	155,0	0,3617	442,4	0,34	162,7
22,2	174,1	0,4056	444,5	0,45	163,3
25,0	181,5	0,4208	446,3	0,50	163,2
31,9	207,9	0,4769	450,2	0,73	163,1
32,7	233,2	0,5332	451,0	0,77	162,9
35,0	189,8	0,4345	452,0	0,86	163,6
35,7	217,4	0,4976	452,4	0,88	163,7
39,3	192,7	0,4390	454,6	1,08	164,0

$$Q = \frac{M.\Delta t}{m} \cdot 157,26 + q \quad \text{kcal./mole}$$

C) Discussion des valeurs admises

A 25°C nous admettons Q = 163,2 ± 0,3 kc.

L'application de la loi de HESS à la réaction conduit à la valeur de l'enthalpie de formation de Gd^{+++}

$$\Delta H^{\circ}_{298} = 163,2 \pm 0,3 \text{ kcal/mole}$$

La comparaison des chaleurs de formation de Gd^{+++} ou $GdCl_3$, déterminées par d'autres auteurs est résumée ci-dessous :

	Gd^{+++}	$GdCl_3$
H. BOMMER et E. HOHMANN (27)	168,8	245,2
FH SPEDDING et J.P. FLYNN (28)	163,01	240,09
E.A. OWEN (29)		240,1

W.M LATIMER (30) semble avoir retenu les valeurs les plus anciennes de H. BOMMER, qui sont cependant les plus critiquables puisque le métal dont il disposait n'était pas pur.

Nous pensons donc que l'enthalpie de formation de l'ion Gd^{+++} à retenir est plutôt 163 kc/mole, les valeurs de H. BOMMER étant systématiquement trop fortes d'environ 5 kc.

D) Comparaison avec le calcul

Nous pouvons, à l'aide des chaleurs spécifiques, calculer la variation de H de la réaction étudiée entre 0 et 40°C. La difficulté est d'attribuer une chaleur spécifique aux ions Gd^{+++} et H^+ en solution. Cependant pour la réaction

$$Gd_{sol.} + 3H^+ \longrightarrow Gd^{+++} + \frac{3}{2} H_2 \text{ gaz}$$

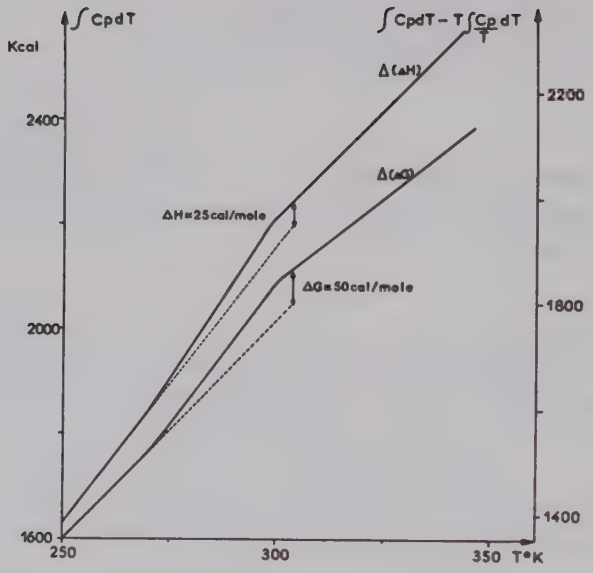
en remarquant que seule la chaleur spécifique Cp du gadolinium subit une discontinuité, ΔH peut être exprimé sous la forme d'une somme de plusieurs termes

$$\Delta H = \Delta H_o + A(T) - \int C_p dT$$

dans laquelle A(T) représente une fonction croissante monotone sans irrégularité à la température de Curie ; $\int C_p dT$ représente la contribution du gadolinium à cette variation d'enthalpie. La variation $\Delta(\Delta H)$ au point de Curie est donc égale à $\Delta \int C_p dT$.

La valeur de l'intégrale $\int C_p dT$ a été obtenu par planimétrie de la courbe $C_p = f(T)$ (31)

Fig 16.



Dans la zone du point de Curie, ce calcul montre (Fig 16) que l'absorption de chaleur supplémentaire provoquée par la chaleur spécifique anormale du gadolinium est de l'ordre de 0,03 kc/mole c'est à dire inférieure à l'erreur expérimentale admise sur la détermination de ΔH.

Nous constatons donc que conformément à la théorie aucune chaleur de réaction anormale décelable ne se manifeste à la température de Curie.

II ENTROPIE DE REACTION

Nous pouvons atteindre l'entropie de la réaction

$$Gd \rightarrow Gd^{+++} + 3e^{-}$$

par voie électrochimique.

Le potentiel de l'électrode de Gadolinium, fonctionnant conformément à cette réaction, est donné par

$$E = -\frac{\Delta G}{zF}$$

et la relation de GIBBS - HELMHOLTZ nous conduit à

$$E - T\frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta H}{zF}$$

c'est à dire à $$\frac{dE}{dT} = +\frac{\Delta S}{ZF}$$

Il était donc intéressant de suivre, en fonction de la température, le comportement électrochimique d'une électrode de gadolinium.

A) Electrode Gd/Gd^{+++}

Les propriétés chimiques du gadolinium peuvent être rapprochées, sur de nombreux points, de celles du magnésium. La place qu'il occupe dans l'échelle des potentiels laisse présager que l'on ne pourra atteindre le potentiel d'équilibre E, en milieu aqueux. Le diagramme potentiel pH (32) indique qu'au contact de l'électrode, l'eau donnera naissance à de l'hydrogène (fig 17).

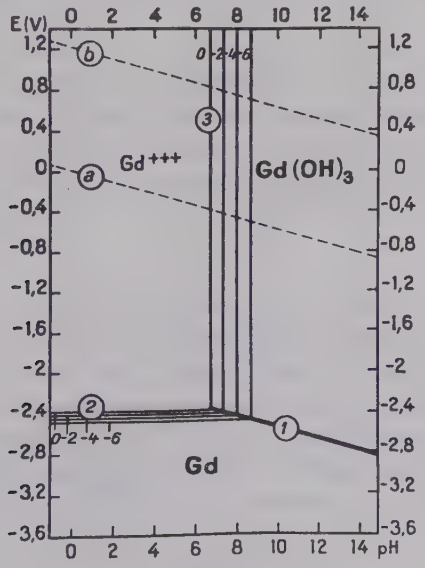


Fig 17.

Nous mesurerons donc un potentiel mixte E_M, résultant de la superposition des réactions :

$$Gd \rightarrow Gd^{+++} + 3e^-$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Afin de réduire au maximum la cinétique de cette dernière réaction, nous avons intérêt à nous placer à des pH très voisins de 7.

Nous avons donc réalisé la chaine galvanique $Gd/GdCl_3$ N/10 dissous / Electrode d'Argent – AgCl, en milieu pH = 6, dans un thermostat. Une difficulté est de trouver un milieu tampon adéquat. En effet le gadolinium forme de nombreux complexes avec les citrates, tartrates, .. ou des sels insolubles avec les phosphates ... Nous n'avons pas, en définitive, employé de milieu tampon. Mais nous avons constaté, qu'avec une électrode de $1cm^2$, polie au diamant entre deux essais successifs, un potentiel stable était rapidement atteint ; nous pensons donc que la concentration initiale en Gd^{+++} ainsi que le pH n'ont été que très peu modifiés. D'ailleurs la stabilité des potentiels mesurés atteint 3mV.

La fig. 18 représente les valeurs de E_M par rapport à l'électrode d'hydrogène en fonction de la température, déduction faite de la correction de température de l'électrode de référence suivant R.G. BATES (33). Nous observons une singularité à 17° C, température de Curie du gadolinium.

L'allure des courbes intensité potentiel du système mixte est représentée par la figure 19 . En première approximation, nous pouvons admettre que la température a pour effet de déplacer les courbes parallèlement à l'axe des potentiels (facteur de température) et de les déformer parallèlement à l'axe des intensités (accélération de la cinétique). Ces variations étant certainement faibles entre 0° et 40° C, nous admettrons provisoirement que la différence $E - E_M$ reste constante. Dans ce cas

$$\frac{dE_M}{dT} = \frac{dE}{dT}$$

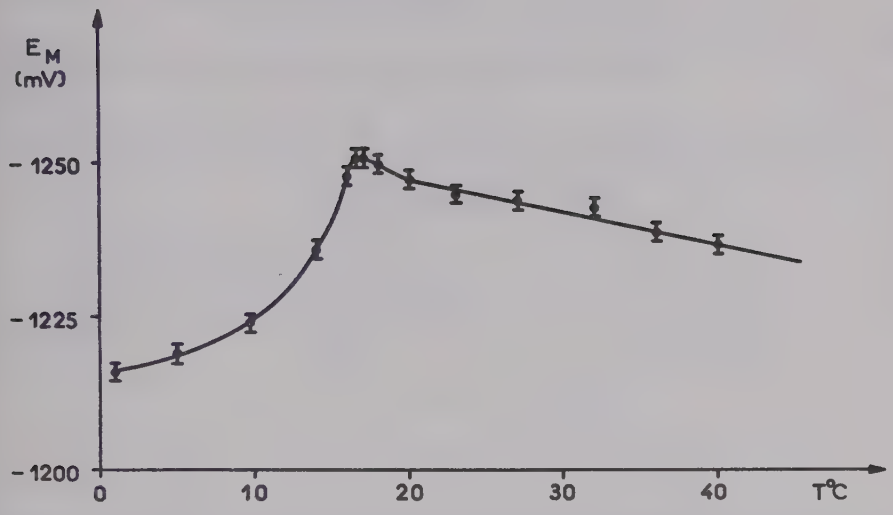


Fig 18. Variation du potentiel en fonction de la température

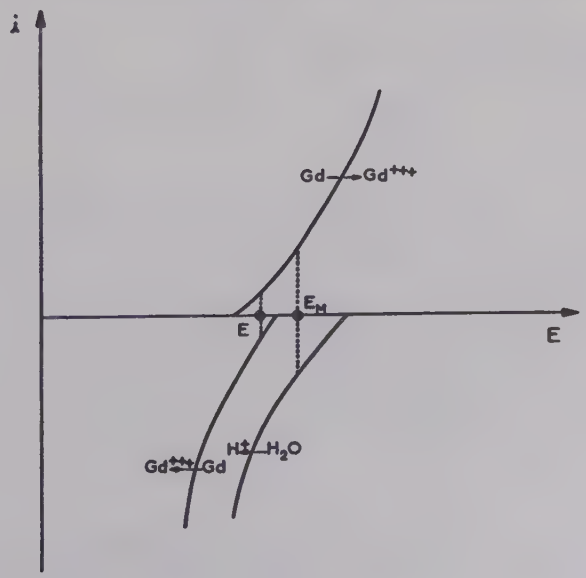


Fig 19.

La figure 20 représente $\frac{dEM}{dT} = f(T)$. Nous voyons que $\frac{dEM}{dT}$ a l'allure caractéristique d'une transformation λ.

Nous pouvons tenter de calculer les variations d'entropie ΔS :

1. Dans le domaine paramagnétique du gadolinium nous obtenons:

$$\frac{dEM}{dT} = + 0,5 \text{ mV/°} \pm 0,15$$

soit $\Delta S = 3 \times 23062 \times 0,5.10^{-3} = 35 \pm 10$ Clausius/mole

2. Dans le domaine ferromagnétique accessible (c'est à dire vers 0° C)

$$\frac{dEM}{dT} = - 0,6 \text{ mV/°}$$

$$\Delta S = - 40 \text{ Clausius/mole}$$

Il est vraisemblable que la détermination de E_M à des températures inférieures à 0° C nous conduirait à des valeurs positives de ΔS dans ce domaine ferromagnétique ; à 0° C, nous sommes encore très près de la température de Curie, et l'aimantation à saturation est encore faible.

3. A la température même de Curie

$$\Delta \frac{dE_M}{dT} \simeq 7 \text{ mV/°} \quad \text{soit } \Delta(\Delta S) = 500 \text{ Clausius/mole}$$

Nous voyons que la variation d'entropie calculée à la température de Curie, à partir de notre hypothèse, est énorme et n'a pas de sens physique. Nous avons calculé à partir des valeurs connues de la chaleur spécifique du gadolinium, les valeurs de $\Delta S = f(T)$ et $\Delta G = f(T)$ entre 270 et 350° K (Fig.16). Au point de Curie la variation $\Delta(\Delta S)$ à laquelle nous pouvons nous attendre est de 0,12 Clausius/mole ; celle de $\Delta(\Delta G)$ de 50 calories contre 40 mV soit 2800 calories d'après nos résultats. Nous en déduisons que notre hypothèse $E - E_M = Cste$ est erronnée.

La variation des courbes intensité-potentiel est certainement anormale au voisinage du point de Curie. Ceci nous conduit à

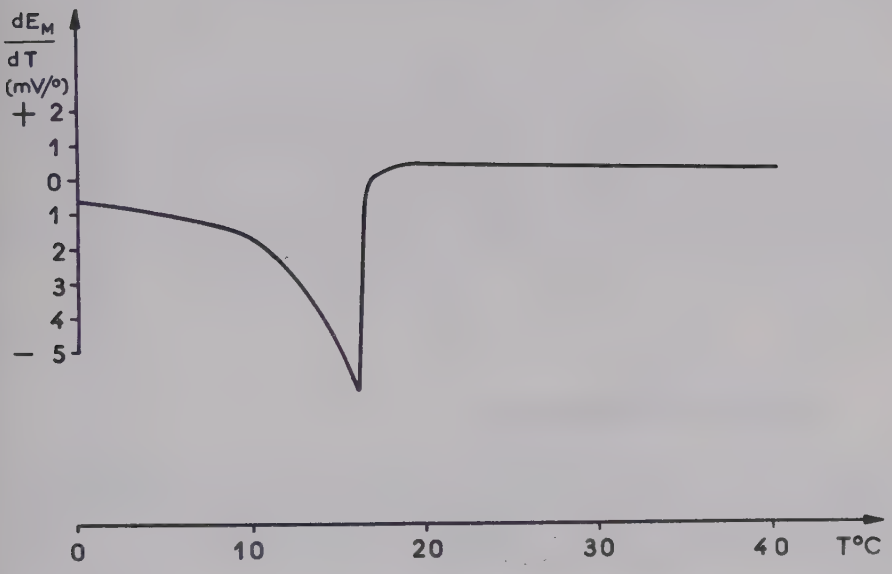


Fig 20. Variation de $\frac{dEM}{dT}$ avec la température

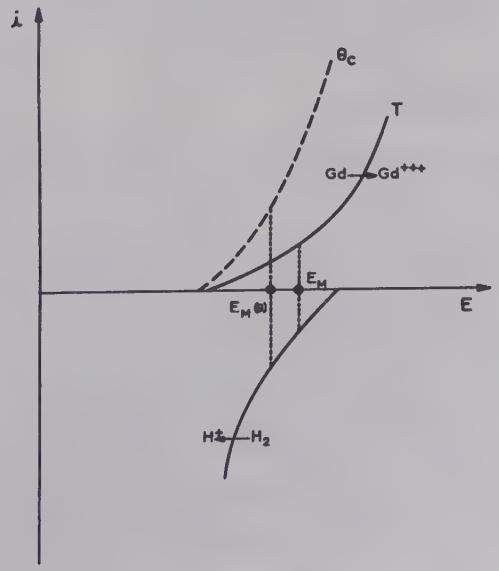


Fig 21.

penser que l'effet observé correspond à une perturbation de la cinétique de la réaction

$$Gd \rightarrow Gd^{+++} + 3e^-$$

Soient en effet les courbes intensité potentiel des systèmes Gd/Gd^{+++} et H_2/H^+ à une température T. Supposons que seule la cinétique de la dissolution anodique du Gadolinium est accélérée à la température de Curie (θ). Le potentiel mixte E_θ tend à se déplacer vers les valeurs de E plus négatives (Fig 21). La mesure d'un potentiel mixte amplifie donc considérablement le faible effet prévisible par la thermodynamique.

B) Etude Polarographique

Comme complément à cette étude, nous avons examiné la réaction $Gd^{+++} \rightarrow Gd$ par polarographie. En effet, nous avons alors une grande probabilité d'éviter la mesure d'un potentiel mixte, si le gadolinium forme un amalgame avec le mercure ; la réaction à considérer est alors

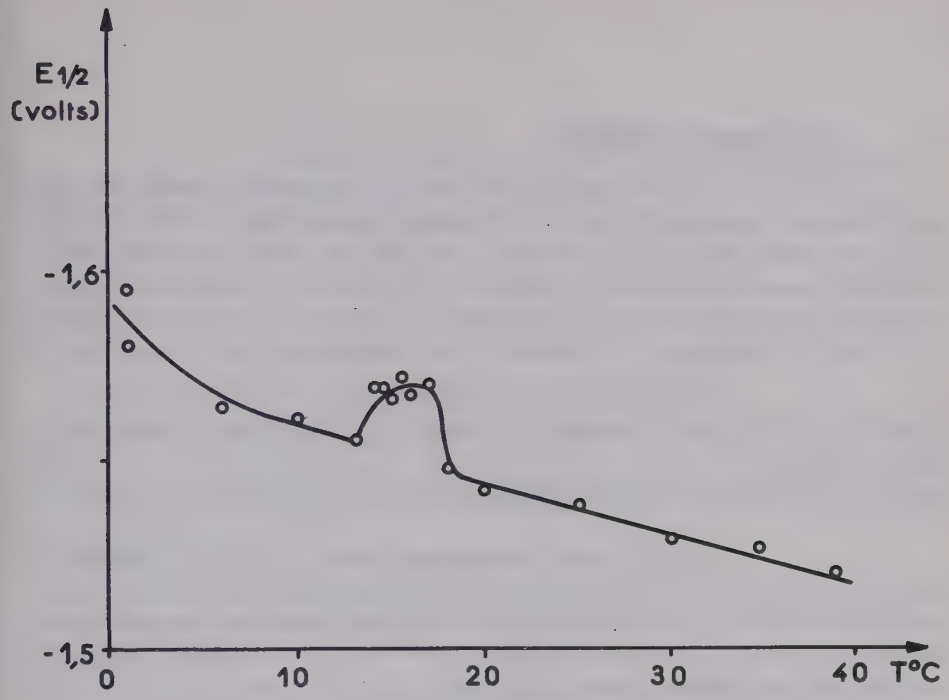
$$Gd^{+++} + 3e^- + Hg \rightarrow HgGd_x$$

D'autre part, dans ce cas, la décharge se produit sur un amalgame et non directement sur le métal ferromagnétique.

Polarographie directe

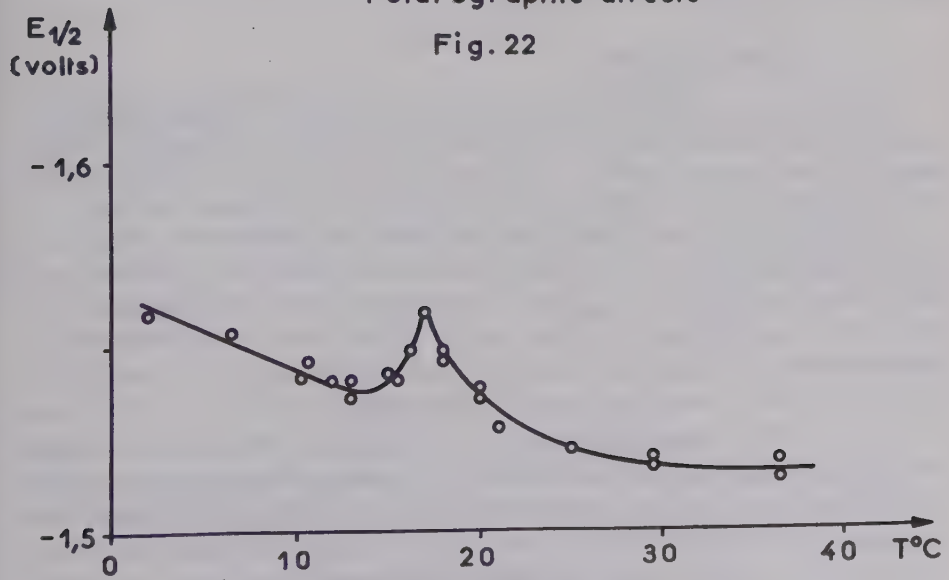
S.W. RABIDEAU et G. GLOCKLER (34) ont montré à 25°C que l'on pouvait séparer une vague polarographique du Gd^{+++} en employant LiCl ou KCl comme sel de fond.

Nous avons utilisé un polarographe TACUSSEL à potentiel controlé par rapport à une électrode au calomel (KCl saturé). La solution utilisée contenait 10^{-3} moles/litre de Gd^{+++} dans une solution N/10 de LiCl ajustée à pH 4. La cellule était thermostatée par un dispositif convenable. Nous pouvons apprécier entre 0° et 40°C le potentiel demi-onde des vagues obtenues. La figure 22 représente $E\frac{1}{2} = f(T)$, les potentiels étant exprimés par rapport à l'hydrogène, et les corrections de température de l'électrode de référence effectuées (35). Entre 14° et 20°C nous mettons en évidence une anomalie marquée du potentiel demi-onde.



Polarographie directe

Fig. 22



Polarographie derivée

Fig. 23

Polarographie dérivée

Ce résultat a été vérifié par polarographie dérivée qui permet de mieux apprécier le potentiel $\frac{1}{2}$ onde. Nous avons utilisé un polarographe MECI ; l'électrode de mercure de grande surface était utilisée comme électrode de référence, la présence d'ions Chlore nous permettant d'admettre qu'elle fonctionne comme une électrode au calomel (KCl N/10, en négligeant l'influence du remplacement de KCl par LiCl).

La figure 23 représente $E\ \frac{1}{2} = f(T)$ mesuré dans ces conditions ; $E\ \frac{1}{2}$ étant exprimé par rapport à l'électrode à hydrogène à 25°C, (35).
Nous confirmons donc les résultats obtenus par polarographie directe.

Cette étude polarographique montre que le potentiel demi-onde mesuré varie anormalement à la température de Curie du gadolinium. Cependant, il est vraisemblable que le potentiel atteint n'est pas caractéristique de la décharge de Gd^{+++} sur l'amalgame ; l'allure des courbes polarographiques indiquerait que, là aussi, nous nous trouvons en présence d'un potentiel mixte.

C) Interprétation

L'étude potentiométrique de chaines comprenant une électrode ferromagnétique a fait l'objet de plusieurs travaux. L'un des premiers est celui de BRACHET (36) qui étudie la chaîne $Ni/NO_3Na-NO_3K/C$ graphite, et met en évidence un coude dans la zone du point de Curie. L. SEIGNEURIN (13) a déjà critiqué les résultats de BRACHET, noté l'influence prépondérante de l'état de surface des électrodes, et repris cette étude en tentant de limiter l'oxydation. D'une façon générale, SEIGNEURIN constate une variation du potentiel plus rapide dans la zone de Curie que de part et d'autre ; avec de la soude RP comme électrolyte, il note même l'existence d'un maximum.

Parallèlement à nos travaux J.H. PRALL et P.R. DOIDGE (37) signalent eux-aussi une variation du potentiel du système Gd/Gd^{+++} au point de Curie du gadolinium. Sans fournir de valeurs absolues, ils remarquent que tout se passe comme si le gadolinium devenait plus électropositif à la température de Curie, rejoignant ainsi notre point de vue.

L'ensemble de nos résultats nous permet de chiffrer cette augmentation d'électropositivité à environ 30 mV. (1,25 %).

Le potentiel de l'électrode de gadolinium est donné par

$$E = E_o + \frac{RT}{3F} \log a_{Gd^{+++}}$$

Si nous voulions interpréter cette augmentation apparente d'électropositivité par une variation du potentiel normal, qui prendrait alors la valeur $E_o + \Delta E_o$, nous devrions envisager une variation brutale de l'énergie libre à la température de Curie. Cette variation serait égale à

$$\Delta(\Delta G) = - zF.\Delta E_o$$

Elle nécessisterait par exemple l'introduction d'un terme entropique supplémentaire

$$\Delta S = - \frac{\Delta(\Delta G)}{T} = \frac{zF\ \Delta E_o}{T} = \frac{- 3 \times 23062 \times 30.10^{-3}}{300}$$

$$\Delta S = - 7 \text{ Clausius/mole}$$

On voit mal la signification physique de cette variation supplémentaire d'entropie, négative, limitée à un faible intervalle de température autour du point de Curie.

Nous voyons que les variations prévisibles des fonctions thermodynamiques ne permettent pas d'expliquer nos résultats. Nous pouvons donc supposer l'existence d'un état excité, plus réactif, du gadolinium à la température de Curie. Cet état excité aura pour conséquence d'accélérer la cinétique de toutes les réactions $Gd \rightarrow Gd^{+++}$.

Cette hypothèse permet d'interpréter le comportement anormal d'une électrode de gadolinium. Mais une difficulté subsiste dans le cas de la décharge de Gd^{+++} sur cathode de mercure ; il n'y a a priori aucune chance pour nous trouver en présence de gadolinium métallique, celui-ci entrant immédiatement en solution dans l'amalgame. Nous devons donc envisager le mécanisme de décharge suivant :

- dans un premier stade le gadolinium se dépose sur l'électrode sans anomalie à la température de Curie

+ dans un second stade le gadolinium métallique entre en solution dans l'amalgame. Dans cette dernière étape, il suffirait que le volume de gadolinium pur , à la surface de la goutte de mercure, atteigne la dimension du domaine critique nécessaire à l'apparition du ferromagnétisme, pour obtenir une accélération de la dissolution du gadolinium dans le mercure, à la température de Curie. L'ordre de grandeur du domaine critique généralement admis est de 10^{7} Å^3 pour les amas ferromagnétiques (38) ; en outre, des films de 20 Å environ d'épaisseur peuvent présenter un point de Curie égal à celui du métal massif (39). Dans nos expériences le courant de diffusion est de l'ordre de 2µA, ce qui correspond à la décharge d'environ 1,5 10^{14} A^3 de métal sur chaque goutte de mercure. Il semble donc difficile d'obtenir des films réguliers suffisamment épais de gadolinium ferromagnétique, mais nous pouvons envisager un dépôt irrégulier sur l'électrode, en amas ferromagnétiques.

Si le mécanisme proposé ci-dessus ne pouvait être retenu, nous serions conduit à considérer la réactivité anormale constatée au point de Curie non plus comme une propriété de l'édifice cristallin, mais comme une propriété atomique.

En résumé,nous avons pu montrer que les anomalies électrochimiques observées à la température de Curie étaient d'un ordre de grandeur très supérieur à celui que nous pouvions prévoir d'après la thermodynamique. L'accélération de la cinétique de l'ionisation $M \rightarrow M^{n+}$ nous conduit à proposer l'existence d'un état activé à la température de Curie.

CHAPITRE III

GENERALISATION AUX TRANSFORMATIONS DE DEUXIEME ESPECE

Les transformations magnétiques envisagées précédemment ne sont pas les seules à engendrer des anomalies de réactivité. C'est ainsi que H. FORESTIER et G. NURY (40) ont montré que l'oxydation des laitons β passe par un maximum au point de transition ordre-désordre, et que la dissolution des oxydes antiferromagnétiques Cr_2O_3 et CoO est accélérée à la température de Néel. D'autres auteurs (41, 42) ont obtenu des résultats analogues, en étudiant des réactions catalytiques au point de transformation ferroélectrique. Il ne fait donc plus de doute que le phénomène observé ne se limite pas aux transformations magnétiques, mais se manifeste pour toutes les transformations de deuxième espèce.

Inversement, nous pouvions penser que l'existence d'une anomalie de réactivité pouvait, dans certains cas, suggérer l'existence d'une transformation de deuxième espèce. La possibilité de vérifier cette assertion nous a été donnée fortuitement au cours de l'étude de la réactivité de l'un de nos alliages.

Application à la mise en évidence d'une transformation ordre-désordre

Au cours de notre étude des alliages Fe-V en phase σ (voir chapitre VI) nous avons décelé une anomalie de réactivité qui nous a mis sur la voie d'une transformation ordre-désordre.

La figure 24 représente le pourcentage d'oxygène fixé par un alliage Fe-V à 50% de vanadium en poids, à l'état divisé, maintenu 8 minutes à température constante, sous air sec. L'anomalie observée entre 660° et 700°C ne coïncide avec aucune transformation

connue des alliages fer-vandium de cette composition.

Les phases σ cristallisent dans le système quadratique (43) (D_{4h}^{14}, groupe spatial $P4_2/mnm$). Les 30 atomes par maille sont répartis en couches pseudo-hexagonales comme le montre la figure 25. Les cinq positions atomiques différentes ne sont pas, à température ambiante, occupées indifféremment par le fer ou le vanadium. J.S. KASPER et R.M. WATERSTRAT (44) ont pu prouver, par diffraction des neutrons, qu'il existait un certain degré d'ordre : les 2 positions I et les 8 positions IV sont occupées préférentiellement par le fer, tandis que les 4 positions II sont occupées préférentiellement par le vanadium.

Il était donc logique de penser que cet ordre partiel pouvait disparaître à haute température, d'autant plus que POMEY (45) avait déjà suggéré l'existence d'une telle transition dans les alliages voisins Fe-Cr.

La confirmation en a été apportée par l'analyse thermique différentielle, qui met en évidence une anomalie thermique peu importante à 660°C, et surtout par l'analyse dilatométrique différentielle. Les mesures dilatométriques effectuées sous argon à l'aide de l'appareil système Chevenard mettent en évidence une transformation reversible. La détermination du coefficient de dilatation en fonction de la température (fig 26), montre que ce coefficient subit une variation $\Delta\alpha$ positive à 670°C.

Les transformations ordre-désordre $\sigma \rightarrow \sigma'$ sont, pensons-nous, un phénomène général. En effet, outre la transition des alliages fer-vanadium, d'autres transitions ont été mises en évidence ou suggérées dans les alliages Fe-Cr (45), Co-V (46) et Ni-V (47).

Cependant tous les états désordonnés à haute température ne peuvent pas être maintenus par trempe à température ordinaire En particulier, W.B. PEARSON et W. HUME-ROTHERY (47) n'ont pu maintenir le désordre à basse température, dans les alliages Ni-V. La trempabilité des états désordonnés est pourtant intéressante, car l'étude de la dureté des échantillons trempés permet alors d'apporter une preuve sup-

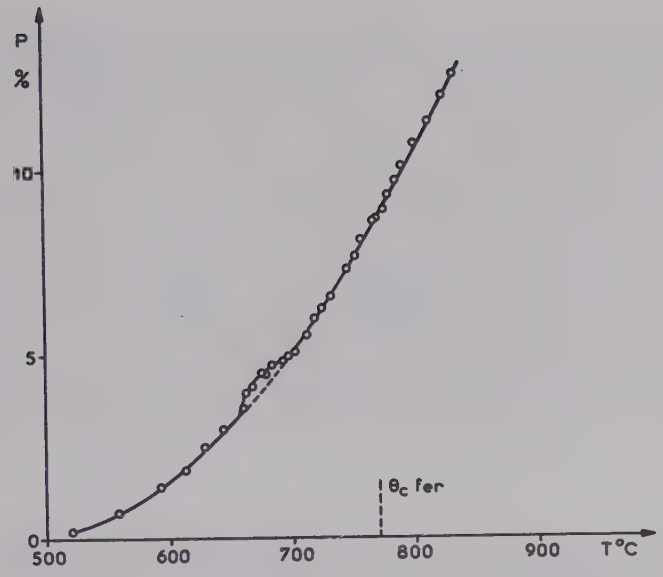


Fig 24. Oxydation de l'alliage Fe-V à 50% (phase σ)

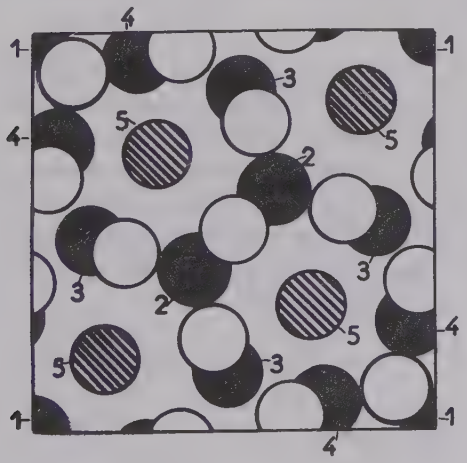


Fig 25.

plémentaire de l'existence de la transformation ordre-désordre. Nous avons donc mesuré la microdureté superficielle d'échantillon de fer-vanadium en phase σ après recuit à diverses températures et trempe à l'eau. Les échantillons ont été portés à 1000°C, refroidis lentement (125°/heure) à la température de trempe, puis trempés à l'eau. La microdureté à pénétration d'empreinte constante, et le coefficient n de la loi dite de MEYER ($P = ad^n$) permettent d'apprécier les tensions dues à la trempe : si le réseau est maintenu sous une forme métastable, le coefficient n et par voie de conséquence les valeurs H des duretés augmentent. C'est effectivement ce que nous mettons en évidence à l'aide du microduromètre Reichert équipé d'un pénétrateur Vickers. H_v et n restent du même ordre de grandeur en dessous de 600°C, mais augmentent rapidement au delà de 700°C, c'est à dire lorsque l'état est désordonné. (Fig 27).

Ce résultat est donc particulièrement intéressant puisqu'il confirme l'existence d'une anomalie de réactivité aux points de transformation du second ordre ; en outre il montre que la prévision d'une telle transformation est possible à partir d'une étude de réactivité chimique.

De plus, si l'on tente de faire la synthèse des différents résultats observés au voisinage des points de transformation du second-ordre, nous notons que l'effet Hedvall n'a pas été observé au voisinage des points de transformations ordre-désordre ou ferroélectrique. Le nombre des observations est peut-être encore insuffisant pour en tirer des conclusions générales, mais il semblerait que l'effet Hedvall ne puisse se manifester que lors des transformations magnétiques (ferro, ferri ou antiferromagnétiques).

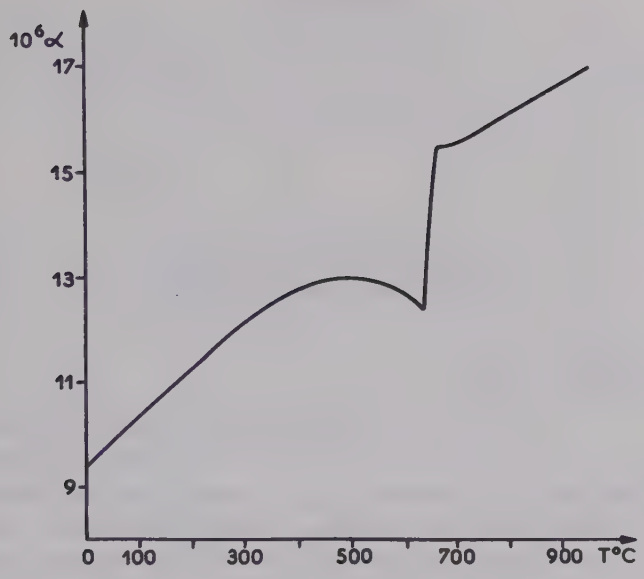


Fig 26. Coefficient de dilatation de l'alliage Fe-V à 50% (σ)

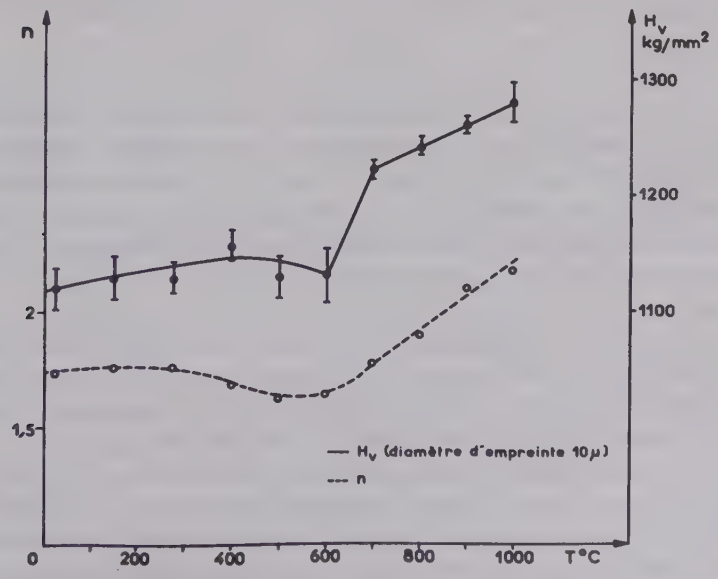


Fig 27. Variation de la microdureté et du coefficient de Meyer en fonction de la température de recuit (avant trempe).

CHAPITRE IV

INTERPRETATION

INTERPRETATIONS ANTERIEURES

A) Effet Forestier

De nombreuses propriétés physiques subissent des modifications à la température de Curie. Les plus étudiées sont la chaleur spécifique, les coefficients de dilatation et de compressibilité, la résistivité ; d'autres sont souvent passées sous silence, telles la résistance au fluage (48), la conductibilité thermique, le pouvoir thermoélectrique (49), ou la vitesse du son (50). Il était tentant d'essayer de relier les anomalies de réactivité chimique à l'une de ces propriétés physiques anormales, et de nombreux auteurs n'y ont pas manqué.

Une des premières tentatives d'explication s'est fondée sur l'anomalie de dilatation, qui apparait lors de la transformation magnétique. Cette interprétation a été reprise notamment par G.M. SCHWAB (11), qui admet qu'une anomalie positive de α entraînerait une augmentation de réactivité, alors qu'une anomalie négative aurait pour conséquence un ralentissement des réactions.

Remarquons tout d'abord qu'il est nécessaire de se mettre d'accord sur le sens de l'anomalie de dilatation. Si nous comparons les coefficients de dilatation du fer et du nickel (25), nous observons une variation lente mais de sens contraire avant le point de Curie, puis une modification brusque, et là encore de sens contraire, à la température même de Curie (fig 28). Par exemple, l'anomalie de dilatation du nickel peut-être appelée positive en ne considérant que le "pic" très étendu ; ou négative en ne considérant que le $\Delta\alpha$ à la tempé-

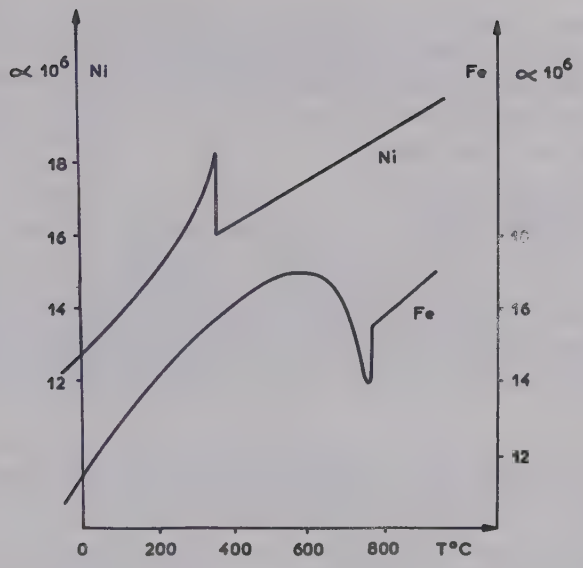


Fig 28

rature même de Curie.

Lier d'une façon aussi stricte l'effet Forestier au sens de l'anomalie de dilatabilité ne nous paraît guère possible ; d'autant plus que l'anomalie de réactivité se manifeste le plus fréquemment par un maximum, quelque soit le signe de $\Delta\alpha$. Nous pouvons tout au plus envisager l'existence de contraintes, provoquées par de faibles oscillations de la température autour de la température de transition. Ces contraintes favoriseraient alors la diffusion intercristalline à l'intérieur du corps ferromagnétique considéré, ou la porosité des couches de produits formés. Mais les réactions d'oxydation de métaux montrent qu'une amplification de la diffusion intercristalline reste nécessairement limitée, puisque la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du métal n'intervient que pour une faible part dans les processus d'oxydation. Enfin, il est peu vraisemblable qu'un décollement des couches d'oxydes, sous l'effet des contraintes, conduisent à l'existence d'un maximum, mais tout au plus à une dispersion des résultats.

Une autre interprétation a été proposée par A.R. UBBELHODE (51) . Cet auteur admet que l'enthalpie est fonction non seulement de la pression, du volume et de la température, mais aussi

des tensions. L'enthalpie n'est alors que la moyenne des enthalpies de domaines isenthalpiques élémentaires. Certains sont donc susceptibles d'emmagasiner une énergie nettement supérieure à la moyenne, et doivent présenter une réactivité accrue, dans tout domaine de température où se manifestent des tensions.

B) Effet Hedvall

Les tentatives d'interprétation de l'effet Hedvall ont évidemment fait appel à des propriétés physiques, qui s'avéraient être nettement différentes dans les domaines ferro et paramagnétiques, par exemple, la résistivité ou le travail d'extraction des électrons.

H. UHLIG (52), à la suite des travaux de E.K. RIDEAL et O.M. JONES (53), relie l'énergie d'activation E, mesurée au cours d'une réaction, au travail d'extraction des électrons ϕ par la formule $\Delta E = \phi - K$ ou K représente une constante, dont la valeur moyenne peut être assimilée à la somme de deux termes ϕa (énergie d'adsorption de l'oxygène) et ϕe (affinité électronique de l'oxygène).

En admettant que ϕ présente des valeurs différentes dans les états ferro et paramagnétiques, il serait alors normal d'obtenir un effet Hedvall, c'est à dire une différence des énergies d'activation, de part et d'autre du point de Curie. Les mesures de ϕ , effectuées par A.B. CARDWELL (54) sur le nickel et le fer, mettent en effet en évidence une différence des travaux d'extraction des électrons dans les états ferro et paramagnétiques. Cependant, ϕ est lui-même fonction de la température, surtout dans l'état paramagnétique ; il en résulte que les énergies d'activation mesurées au-dessus du point de Curie devraient croître avec la température. En adoptant des valeurs moyennes de ϕ , nous pouvons prévoir des ΔE d'environ 0,05 eV, donc de quelques kcal/mole.

Cette interprétation d'UHLIG n'est donc pas totalement en accord avec l'expérience, mais elle a néanmoins le mérite de prévoir qualitativement une différence des énergies d'activation de part et d'autre de la température de Curie.

INTERPRETATION PROPOSEE

A) Effet Forestier

Les interprétations proposées jusqu'ici ne visaient à expliquer qu'un aspect particulier (le plus souvent la transformation ferro-paramagnétique) du phénomène très général des anomalies de réactivité aux points de transformation de deuxième espèce. Or, il est vrai semblable d'admettre que l'interprétation doit recouvrir non seulement les anomalies observées au point de Curie, mais aussi aux points de Néel, de transition ferroélectrique, ou de transition ordre-désordre.

Nous avons vu que la détermination des potentiels de l'électrode Gd/Gd^{+++} nous conduisait admettre un état excité au moment de l'ionisation à la température de Curie; cet état excité, qui se manifeste dans un intervalle de température restreint, de part et d'autre du point de Curie, se traduit par une accélération des échanges électroniques. Il en résulte une énergie d'activation de la réaction nettement différente à la température de Curie.

Ceci n'a rien de surprenant si l'on considère d'une part les distributions électroniques particulières des métaux ferromagnétiques, d'autre part l'instabilité des couplages de spins à la température de Curie. Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer les propriétés ferromagnétiques à partir de distributions électroniques particulières (55). C'est ainsi que L. PAULING (56), au cours d'une comparaison des niveaux énergétiques du carbone et du fer déterminés par spectroscopie, suggère l'existence de configurations $3d^5 4s 4p^2$ et $3d^6 4s 4p$ dans le fer métallique. Ces distributions correspondent à des niveaux d'énergie supérieurs respectivement de 4 et 2,6 eV à la distribution fondamentale $3d^6 4s^2$. Or la distribution électronique la plus probable dans le fer métallique est de la forme $3d^{8-x} 4s^x$, et l'idée de L. PAULING ne saurait être reconnue pour correcte : on voit mal la raison d'admettre, d'une façon permanente, dans le fer massif, des distributions correspondant à un niveau d'énergie aussi élevé. Cependant les états sont fortement perturbés à la surface des métaux, en raison de la discontinuité de la symétrie des sites atomiques. En outre, à la température de Curie, les densités des états subissent une brusque modifica-

tion, les niveaux d'énergie occupés par des électrons de spins opposés n'étant pas identiques dans l'état ferromagnétique et dans l'état paramagnétique. Ces deux considérations nous permettent d'envisager l'existence, à la surface des métaux ferromagnétiques, et à la température de Curie, de configurations transitoires différentes de celles observées dans le métal massif ; en particulier un faible pourcentage d'électrons serait susceptible de passer de façon fugitive à l'état 4p. A la température de Curie, et à la surface du solide, le niveau d'énergie moyen serait alors légèrement supérieur, et permettrait de rendre compte qualitativement des maxima de réactivité observés, au cours de notre étude, lors des réactions d'ionisation des métaux et alliages ferromagnétiques.

Pour généraliser cette hypothèse explicative aux autres transformations du second ordre (qui sont aussi des phénomènes coopératifs) des métaux et alliages, nous pouvons envisager également la possibilité de transition passagère d'un faible pourcentage des électrons dans des états p, à la faveur, à la fois, de la rupture des liaisons entre atomes métalliques superficiels et substrat massif, et de la transformation de seconde espèce.

Nous sommes alors conduits à admettre qu'une anomalie du type effet Forestier ne peut se manifester que si le mécanisme régulateur est une réaction d'ionisation du type :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-} \qquad \text{pour les métaux}$$

$$M_xO_y \rightarrow zM^{n+} + yO^{-1} \qquad \text{pour les oxydes}$$

Application aux divers types de réactions

Cette hypothèse interprétative est facilement applicable aux catalyseurs ferromagnétiques. En accélérant les échanges électroniques à la surface des catalyseurs, on accélère par là même le rendement des réactions catalytiques. Ceci expliquerait pourquoi, dans l'immense majorité des cas, l'effet Forestier a été signalé dans ce ty-

pe de réactions.

Elle s'applique aussi aux réactions à l'état solide. Prenons par exemple la formation des ferrites à partir des deux oxydes Fe_2O_3 et MO. Nous obtenons à l'origine une réaction interfaciale $|M^{++}O^{--}| \rightarrow M^{++}$ et $|2Fe^{++}, 3O^{--}| \rightarrow Fe^{+++}$ qui donne naissance rapidement à une couche de Fe_2O_3MO. C'est au cours de l'évolution de cette réaction que se produit l'effet Forestier. Mais celui-ci ne sera plus décelable lorsque le mécanisme régulateur sera la diffusion des ions à travers le ferrite formé. Nous devrions donc nous attendre à obtenir des maxima plus marqués avec des poudres comprimées dont la caractéristique serait alors une surface réactionnelle de contact plus importante.

Dans les réactions métal-gaz nous pouvons distinguer deux cas :

- ou bien aucune couche de produits réactionnels ne vient s'interposer, et les anomalies de réactivité sont des maxima peu sensibles au facteur durée.

- ou bien il se forme un produit intermédiaire et nous devons constater un passage progressif de l'effet Forestier à l'effet Hedvall.

Enfin en ce qui concerne les phénomènes de transfert de matière sans réaction, nous ne devons pas observer d'effet Forestier mais seulement un effet Hedvall : aucune réaction d'ionisation donc aucune accélération de la cinétique ne se produit. Ce point de vue a été confirmé par K. HIRANO (57) qui n'observe qu'un effet Hedvall lors de la détermination en fonction de la température des coefficients d'auto-diffusion du fer.

B) Effet Hedvall

L'interprétation d'UHLIG rend compte d'une manière qualitative de l'existence d'une différence d'énergie d'activation dans les états ferro et paramagnétiques, au cours de réactions mettant en jeu des métaux ferromagnétiques ou même antiferromagnétiques. Nous avons déjà noté que, dans la limite des résultats publiés, aucun effet Hedvall n'avait été signalé lors d'autres transformations de seconde espèce. En outre, en ce qui concerne les réactions à l'état solide, les résultats

connus ne permettent pas de décider de l'existence de l'effet Hedvall.

Nous admettons donc provisoirement que l'effet Hedvall reste limité aux transformations magnétiques. Nous pouvons alors tenter d'améliorer le schéma d'UHLIG, à l'aide d'une image simplifiée de la théorie des bandes.

Les propriétés ferromagnétiques des métaux conduisent à différencier les électrons de spin opposé en deux catégories ($\uparrow$ et $\downarrow$), d'où par voie de conséquence les densités des états. Les deux courbes N(E) = f(E) sont alors décalées de part et d'autre du niveau de FERMI E_F (Fig 29). Dans le cas du nickel, par exemple, la bande d est totalement remplie, jusqu'au niveau E, par des électrons $\downarrow$, alors qu'elle n'est que partiellement occupée, jusqu'au niveau E_F par des électrons $\uparrow$. L'énergie nécessaire pour atteindre un niveau d'énergie E_R, permettant la réaction chimique, est donc différente pour chaque type d'électron (Fig 29a) :

$$W\downarrow = E_R - E$$

$$W\uparrow = E_R - E_F$$

Pour des températures supérieures à la température de Curie, les courbes N(E) = f(E) sont superposables, les niveaux atteints par des électrons de spins $\downarrow$ et $\uparrow$ étant identiques (Fig 29b).

En comparant ces deux schémas, nous constatons que l'ionisation des métaux est défavorisée dans l'état ferromagnétique, le nombre d'électrons susceptibles d'atteindre le niveau E_R, lors d'un saut W, étant moins élevé. Dans les réactions du type ionisation, nous devons donc nous attendre à des réactions moins rapides dans l'état ferromagnétique que dans l'état paramagnétique. Cette prévision est en excellent accord avec l'expérience.

De plus ce schéma est aussi applicable aux réactions catalytiques. Pour simplifier nous assimilons une réaction catalytique

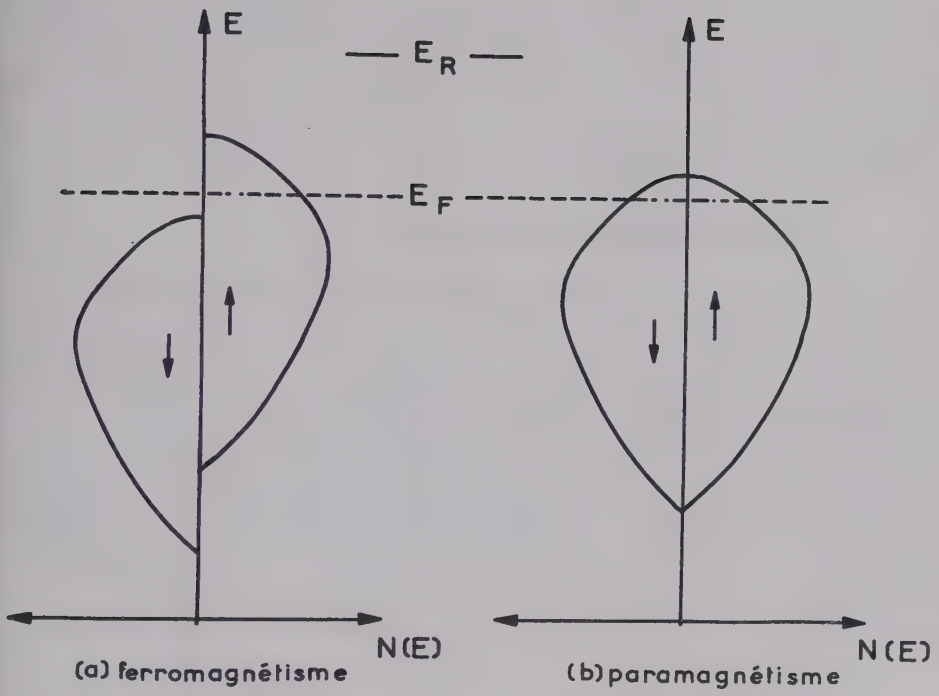


Fig. 29

à une collision donnant naissance à une liaison de type homopolaire. Le couplage des spins métal-réactif sera statistiquement plus probable dans l'état paramagnétique ; dans l'état ferromagnétique par contre une seule collision sur deux sera "efficace".

Cette image permet donc d'expliquer qualitativement les résultats obtenus par l'ensemble des auteurs. Cette interprétation a, sur celle d'UHLIG, l'avantage de ne pas être liée à des valeurs expérimentales du travail d'extraction des électrons. Mais elle ne permet pas, non plus, de prévoir l'ordre de grandeur exact de la différence d'énergie d'activation dans les états ferro et paramagnétiques.

C) Application à l'oxydation du fer

Nous pouvons tenter d'expliquer les variations d'oxydation en fonction de la température sur la base du modèle électrochimique de T.P. HOAR et L.E. PRICE (58), modèle rendant compte d'une façon simplifiée des théories de WAGNER. Rappelons simplement que dans ce modèle l'interface Métal-Oxyde est considérée comme l'anode, l'interface oxygène-oxyde comme la cathode d'une cellule ; le transport des ions et des électrons dans l'oxyde considéré comme électrolyte assure la croissance régulière de la couche (Fig 30). Dans le cas du fer, la présence de trois oxydes nous conduit à un modèle un peu plus complexe (fig 30b). Pour les couches épaisses le mécanisme proposé par K. HAUFFE et J. MOREAU (57) permet de distinguer les réactions interfaciales suivantes :

1. $Fe + |\square Fe^{++} + 2\oplus|_{FeO} = zéro$

   à l'interface métal oxyde

2. $Fe_3O_4 = |4FeO + \square Fe^{++} + 2\oplus|_{FeO}$

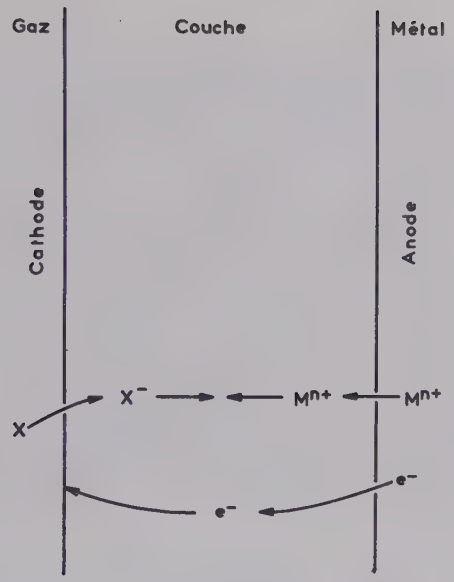
   $|\oplus|_{FeO} + |\square Fe^{++} + \square Fe^{+++}|_{Fe_3O_4} = 2FeO$

   à l'interface FeO/Fe_3O_4

3. $12Fe_2O_3 = 9\ Fe_3O_4 + |\square Fe^{++} + 2\square Fe^{+++} + 8\oplus|_{Fe_3O_4}$

   $2Fe_3O_4 = 3\ Fe_2O_3 + |\square O^{--} + 2\ominus|_{Fe_2O_3}$

   à l'interface Fe_3O_4/Fe_2O_3


Gaz
Couche
Métal
Cathode
Anode
X
X⁻
Mⁿ⁺
Mⁿ⁺
e⁻
e⁻

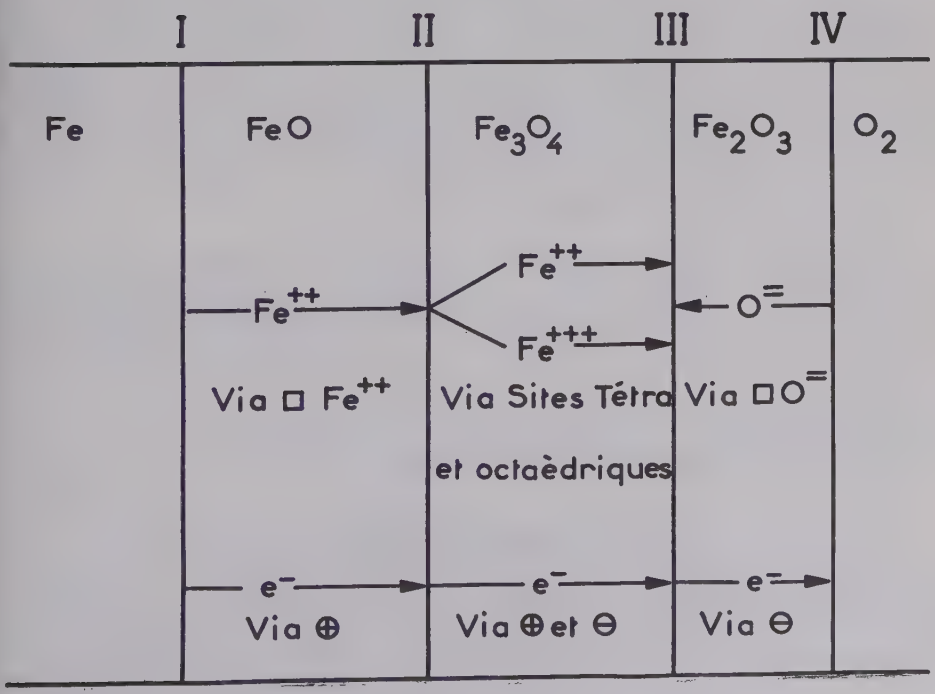

I
II
III
IV
Fe
FeO
Fe3O4
Fe2O3
O2
Fe++
Fe++
Fe+++
O=
Via □ Fe++
Via Sites Tétra
et octaèdriques
Via □ O=
e⁻
e⁻
e⁻
Via ⊕
Via ⊕ et ⊖
Via ⊖

Fig. 30

4. $1/2\ O_2 + \square O^{--} + 2\ \theta\ Fe_2O_3 = 0$

à l'interface Fe_2O_3/O_2

D'après ce qui précède nous admettons que seules les réactions mettant en jeu le métal ferromagnétique, c'est à dire la réaction interfaciale I, peuvent être perturbées au point de Curie. En outre, le mécanisme régulateur de la réaction complexe d'oxydation du fer est constitué par la réaction la plus lente, qui n'est pas ici une réaction interfaciale mais la diffusion de Fe^{++}. Donc, dans les domaines de température où la cinétique de formation de Fe^{++} est régulière, le mécanisme proposé par HAUFFE conserve toute sa valeur ; nous devons nous attendre à une oxydation parabolique régulière, avec des énergies d'activation équivalentes, dans les domaines de température ferromagnétique et paramagnétique.

Par contre, à la température de Curie, nous avons vu que l'existence d'un état excité conduit à une accélération de la vitesse d'ionisation $Fe \rightarrow Fe^{++}$. Cet afflux trop rapide d'ions va provoquer à l'interface métal-oxyde une saturation des lacunes Fe^{++} et des défauts électroniques θ. Une énergie d'activation plus grande est alors nécessaire pour vaincre cette barrière momentanée.
Les résultats obtenus pour les couches épaisses (loi parabolique réduite) sont conformes à ce schéma.

Pour les durées d'oxydation très faibles, dans l'intervalle 650-900°, les couches ne se forment pas régulièrement ; la croissance des germes d'oxydes n'est pas assez avancée pour empêcher l'oxygène d'atteindre directement le métal. Ceci se traduit expérimentalement par une loi paralinéaire, applicable dans les premières minutes de l'oxydation. Le mécanisme régulateur de la réaction est alors la réaction $Fe \rightarrow Fe^{++}$, et il parait normal d'observer l'effet Forestier.

Pour les durées intermédiaires, le problème est beaucoup plus complexe. En effet, il existe une période pendant laquelle l'oxygène n'arrive plus directement au contact du métal, mais où le gradient de concentration des lacunes dans la pellicule d'oxydes n'est pas très constant. Le mécanisme régulateur peut alors, suivant la température, et l'endroit de l'échantillon considéré, être soit une réac-

tion interfaciale I, II, III ou IV, soit une réaction de diffusion. Il s'ensuit que le coefficient de vitesse mesuré est la somme de plusieurs termes dont l'un, localement ou à une certaine température est prépondérant :

$$K = \Sigma K_i \, e^{-\frac{W_i}{RT}}$$

On conçoit alors que la courbe $\log K = f\left|\frac{1}{T}\right|$ puisse présenter une ou plusieurs discontinuités.

La grande différence d'énergies d'activation observée en appliquant les lois parabolique complète ou logarithmique (Fig 7 et 9 conduit à penser que l'effet Hedvall pourrait être la résultante de plusieurs phénomènes superposés. Les études de K. HIRANO (57, 60) relatives aux coefficients d'autodiffusion du fer, et de diffusion du nickel dans le fer, ainsi que les travaux de H. UHLIG (15) sur l'oxydation du nickel, et de W.W. SMELTZER (61) sur l'oxydation d'alliages Ni-Co, montrent que les coefficients de diffusion varient de façon différente en fonction de la température dans les domaines ferro et paramagnétiques. Mais ces variations restent faibles, de l'ordre de 4kcal/mole. Cette faible différence peut s'interpréter par la théorie d'UHLIG, à l'aide des potentiels d'extraction des électrons.

Nous proposons de réserver le nom d'effet Hedvall aux perturbations qui se traduisent par une faible variation des énergies d'activation dans les états ferro et paramagnétiques. Les variations plus importantes seraient alors dues à la superposition d'autres phénomènes d'ordre cinétique.

Ainsi dans le cas de l'oxydation du fer en limaille pour de faibles durées de réaction, "l'effet Hedvall" semble important. L'augmentation de poids enregistrée est de l'ordre de 10% et correspond à une épaisseur de couche de FeO de l'ordre de 20µ. Dans nos conditions de travail, cette couche est imparfaite et nous notons pour les fortes températures la présence de quantités importantes de magnétite. D'autre part, l'énergie d'activation de la diffusion de Fe^{++} dans FeO est de 30kc/at.g, alors que celle de Fe^{++} dans Fe_3O_4 est de 55 kc (26). Nous pouvons alors expliquer la variation d'énergie d'activation

de la façon suivante. Pour les couches d'oxydes de faible épaisseur (entre 2 et 20µ), aux températures les plus basses, le mécanisme régulateur tend à être la diffusion de Fe^{++} à travers FeO ; aux températures plus élevées, les deux mécanismes régulateurs sont, selon les endroits, la diffusion du fer à travers FeO ou à travers Fe_3O_4.

Il est donc logique d'obtenir deux valeurs différentes des énergies d'activation. Mais de toute façon, dans l'intervalle de Curie, ces mécanismes sont perturbés par la réaction interfaciale $Fe \rightarrow Fe^{++}$, ce qui explique la dispersion des mesures des constantes de vitesse dans cette zone.

En conclusion, nous pensons avoir montré que l'effet Forestier était la manifestation d'une perturbation cinétique d'une réaction d'ionisation ; les maxima de réactivité ne peuvent donc être mis en évidence que dans les réactions où ce processus est prépondérant. Par contre, l'effet Hedvall serait la superposition de plusieurs perturbations d'ordre cinétique concernant des réactions variées et ne pourrait donc relever d'une interprétation très générale.

DEUXIEME PARTIE

LES ANOMALIES DE REACTIVITE CHIMIQUE DANS LES ALLIAGES AU POINT DE CURIE DU METAL MAGNETOGENE

CHAPITRE V

LIMITES DU PHENOMENE

GENERALITES

En étudiant la cémentation et la nitruration de divers alliages, G. NURY (62) a mis en évidence un phénomène nouveau : l'existence d'une anomalie de réactivité au point de Curie du métal magnétogène. L. SEIGNEURIN (13) a confirmé que certains alliages présentaient deux maxima de réactivité : l'un au point de Curie de l'alliage, l'autre au point de Curie du métal magnétogène.

L'apparition de cette nouvelle anomalie n'est cependant pas une loi générale dans les alliages binaires dont l'un des constituants est ferromagnétique. Nous avons donc cherché à préciser les limites d'apparition de ces anomalies.

I. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE

La granulomètrie joue un rôle analogue dans la mise en évidence des deux types d'anomalies. La figure 31 représente l'intensité de l'anomalie observée au cours de l'oxydation durant 10 minutes, dans l'air, d'un alliage Fe-Ni à 30% en poids de nickel, en limaille de granulomètries différentes. Là encore l'effet Forestier se manifeste principalement pour des dimensions de grains comprises entre 200 et 400μ. Pour les très fines particules, l'effet est masqué par la trop grande vitesse de la réaction. Il s'estompe lorsque le rapport surface sur volume devient trop faible.

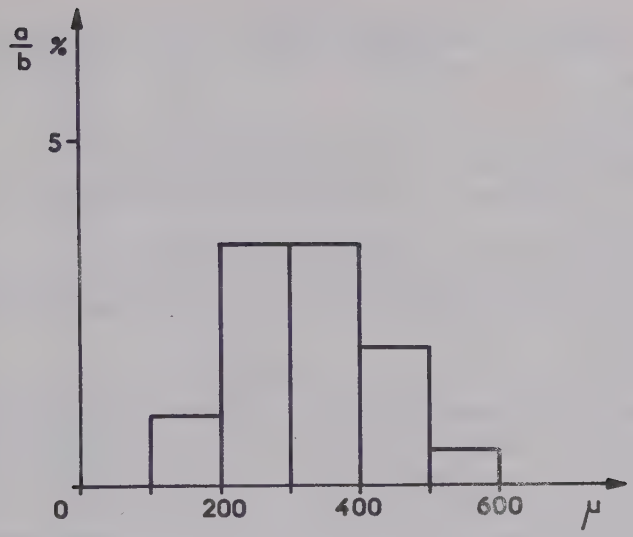


Fig.31

II INFLUENCE DE LA DUREE DE REACTION ETUDE CINETIQUE

Parallèlement à notre étude au point de Curie ferromagnétique, il était naturel de chercher à savoir quelle était l'influence du facteur durée de réaction sur les effets Forestier et Hedvall, qui se rencontrent tous deux au point de Curie du métal magnétogène.

Nous avons choisi un alliage Fe-Ni à 30% de nickel. Le diagramme d'équilibre indique que cet alliage n'est pas ferromagnétique, et se trouve sous forme de solution solide de type cubique faces centrées. De plus, les mécanismes d'oxydation ont fait l'objet d'assez nombreuses recherches (63), et sont parmi les mieux connus.

La méthode d'étude est identique à celle utilisée au chapître I, lors de l'oxydation du fer. Les courbes cinétiques, obtenues à la thermobalance, ont été dépouillées et ont permis de calculer les coefficients de vitesses des deux lois paraboliques :

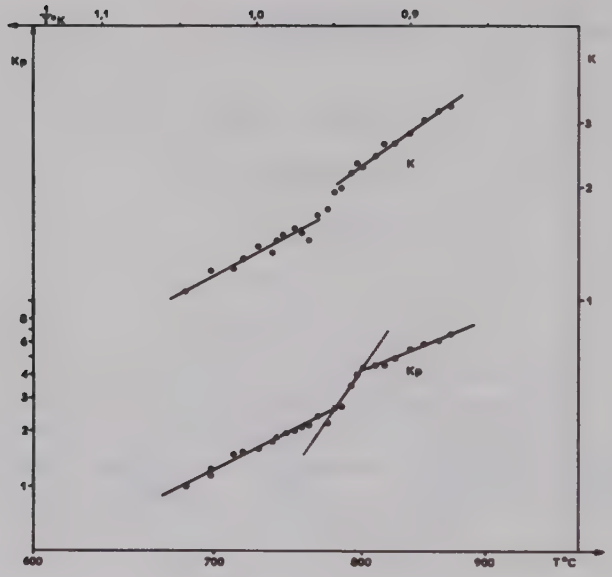


Fig. 32

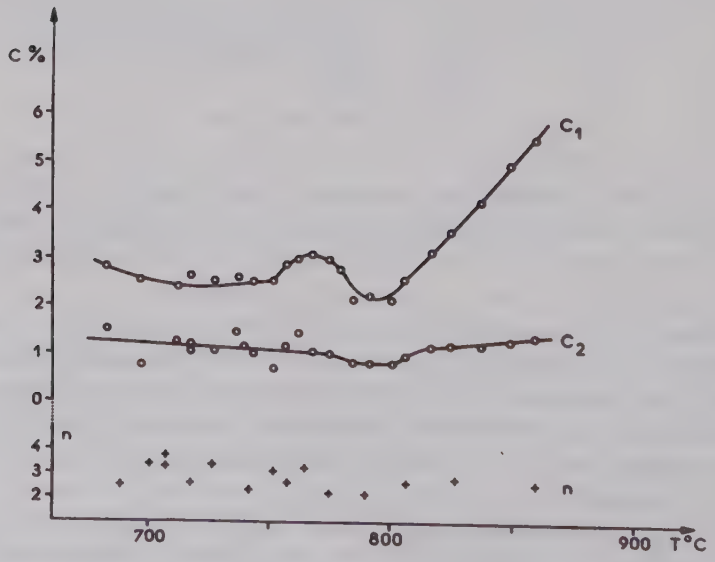


Fig. 33

$$p^2 = K_p t + C_1$$

$$p = K\sqrt{t} + C_2$$

La première loi est applicable après 15 minutes de réaction, la seconde s'applique entre 6 et 30 minutes.

La figure 32 représente K et Kp en fonction de l'inverse de la température absolue. Sur la figure 33 sont portées, en fonction de la température, les valeurs des deux constantes C_1 et C_2.

Les énergies d'activation sont peu différentes de part et d'autre du point de Curie. Nous déduisons de l'étude de ces courbes que les mécanismes de l'oxydation en régime varient peu de part et d'autre du point de Curie du fer, mais que, là encore, ils sont perturbés à la température de transition. La constante C_1 présente une variation anormale avec la température : d'une part elle augmente rapidement après 800°, d'autre part elle présente un maximum de faible amplitude au point de Curie. La variation de C_1 avec la température nous indique que l'effet Forestier est marqué pour des durées de réaction inférieures à 15 minutes, c'est à dire avant que la loi parabolique soit applicable.

La constante C_2 présente, cette fois, des irrégularités dans la zone de Curie, sans que l'on puisse vraiment discerner un maximum. Nous ne pouvons donc pas affirmer que le maximum de réactivité se produit avant une durée de réaction de 6 minutes. En conséquence, dans le cas de l'oxydation de l'alliage binaire fer-nickel, il n'est pas prouvé que l'effet Forestier se manifeste durant les premiers instants de la réaction. Il semblerait plutôt caractéristique d'une durée intermédiaire.

Enfin, il nous faut remarquer que les lois paraboliques ne sont vraisemblablement que des approximations de la véritable loi cinétique de l'oxydation des alliages Fe-Ni. MOREAU et BENARD (63) ont déjà montré que l'exposant de la loi générale $p^n = kt$ était assez nettement différent de 2. L'application de cette loi cinétique générale montre, d'après ces auteurs, que deux mécanismes successifs peuvent intervenir dans l'oxydation des alliages Fe-Ni : diffusion du fer, puis diffusion de l'oxygène. Dans le cas de nos limailles, et pour les temps

considérés, nous n'atteignons pas le deuxième stade de l'oxydation où le mécanisme régulateur est la diffusion de l'oxygène; le mécanisme régulateur est encore la diffusion du fer à travers l'alliage. Il faut vraisemblablement attribuer à la conformation particulière des grains de limaille les variations irrégulières du coefficient n dans la zone de Curie (Fig 33). Dans certains grains, l'apport d'oxygène près du coeur de l'échantillon est facile, et la diffusion tend à ne plus ralentir l'oxydation ; dans d'autres grains, au contraire, le mécanisme décrit par MOREAU et BENARD est entièrement vérifié.

De toute façon, l'étude cinétique montre là encore une anomalie de réactivité. Il est plus difficile d'attribuer l'effet Forestier aux stades initiaux de la réaction, mais nous confirmons qu'il tend à disparaître lorsque la durée de réaction augmente, c'est à dire lorsque les processus de réactions concernent surtout les ions. Enfin, l'effet Hedvall est peu marqué, puisque les différences d'énergie d'activation n'excèdent pas 4 kcal.

CHAPITRE VI

LIMITES DU PHENOMENE
ETUDE DE SYSTEMES BINAIRES

L. SEIGNEURIN n'avait pu mettre en évidence aucune anomalie au cours du grillage de la pyrite FeS_2 ou de l'oxydation d'un alliage de composition Ni-Sb. Il en avait déduit que la nature des liaisons entre constituants dans les alliages pouvait jouer un rôle.

Le problème de la liaison dans les alliages n'est pas totalement élucidé à l'heure actuelle. La liaison métallique a longtemps été considérée comme une propriété caractéristique des métaux purs. Mais entre les métaux purs et des composés homopolaires comme FeS_2 ou ioniques comme CaF_2, toute une gamme de phases illustre le passage progressif de la liaison métallique pure aux liaisons homopolaires ou ioniques. A la suite des travaux de HUME-ROTHERY, et en nous appuyant sur les structures, nous pouvons admettre que la liaison métallique est une caractéristique des solutions solides de première espèce et des combinaisons électroniques. Par contre, la liaison métallique est plus ou moins altérée, et se rapproche de la liaison homopolaire dans des phases telles NiAs, NiSb ou les phases σ, de la liaison ionique dans des phases telles Mg_2Pb.

Afin de préciser l'étude amorcée par SEIGNEURIN, nous avons étudié des alliages, ne présentant plus une liaison de type purement métallique, dont l'un des constituants est ferromagnétique.

Par ailleurs, il était intéressant de chercher à savoir si des anomalies de réactivité se manifestaient encore à la température de Curie du métal magnétogène, lorsque les teneurs de ce constituant étaient faibles. Nous avons donc tenté de mesurer l'intensité de l'anomalie de réactivité dans plusieurs phases de type métallique, lorsque la concentration variait.

L'ensemble de ces considérations nous a conduits à sélectionner pour notre étude quelques systèmes binaires : fer-vanadium nickel-cuivre, cobalt-palladium, fer et cobalt-aluminium.

I. LE SYSTEME FER-VANADIUM

Le système fer-vanadium présente, dans l'optique de notre étude, deux particularités intéressantes :

- il existe une solution solide σ avec néanmoins possibilité de maintenir par trempe la phase α dans toute l'étendue du diagramme (Fig 34) :

- le vanadium est plus oxydable que le métal magnétogène, c'est à dire le fer.

Ce système nous permettait donc l'étude d'alliages de même composition, mais différents par la nature de leurs phases.

A) Alliage à 50% de V en phase σ

Nous nous sommes d'abord attachés à rechercher l'existence éventuelle d'une anomalie dans le cas de la phase σ. Cette phase présente une stabilité maximum vers 50% en poids de vanadium (43) L'alliage a été préparé, par fusion sous argon, au four à induction, puis recuit durant 12 heures à 850° C, et refroidi jusqu'à la température ambiante en 40 heures. Nous évitonsainsi la trempe partielle de la solution solide α ou d'une phase intermédiaire du type CsCl. (x) (64). L'alliage, très dur et très fragile, a été broyé, puis tamisé.350 mg de particules, de dimensions comprises entre 150 et 300 μ, ont été pesés dans une nacelle en "pythagoras", portés 8 minutes à la température désirée sous courant d'air sec, et pesés à nouveau après refroidissement au dessicateur. Cette durée d'oxydation réduite évite la formation en quantité trop importante de l'oxyde V_2O_5 dont le bas point de fusion peut conduire à l'oxydation catastrophique d'une part, et

---

(x) La solution solide α peut en effet présenter une forme ordonnée.

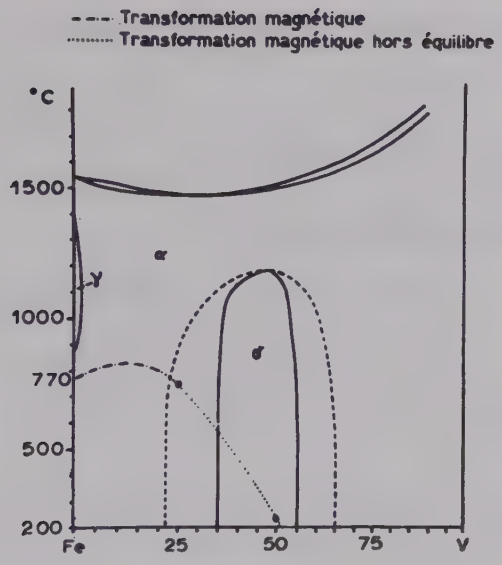


Fig 34 Diagramme fer-vanadium

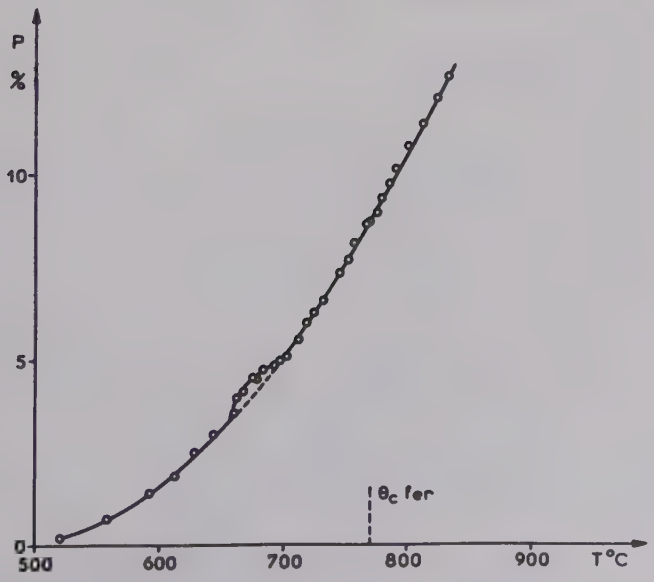


Fig 35 Oxydation de l'alliage à 50% de V en phase

empêcher la pénétration d'oxygène entre les particules en les agglomérant d'autre part.

La figure 35 montre qu'à 770°C, point de Curie du fer, nous n'observons aucune anomalie.

B) Alliage à 50% de V en phase α

Le même alliage a été également recuit durant 10 heures à 1300°C, puis trempé à l'eau, afin de stabiliser la phase α. Des particules de fines dimensions ont été obtenues au tour, avec un outil en carbure. Les tournures étant de dimensions un peu supérieures à celle des poudres ou limailles employées précedemment, l'oxygène a été employé comme agent d'oxydation, pour accélérer la réaction ; mais la durée d'oxydation a été réduite à 5 minutes. Cette façon d'opérer présente, en outre, l'avantage d'éviter la formation par recuit de la phase σ, dont les vitesses de germination et de croissance sont lentes (45).

Nous observons dans ce cas un maximum de réactivité à 770°. (Fig 36).

c) Alliage à 25% de V

Deux difficultés se présentent pour l'étude des alliages Fe-V, pauvres en vanadium :

- d'une part, les produits d'oxydation forment rapidement une couche imperméable qui bloque l'oxydation dès 800°C ;

- d'autre part, la courbe de variation de la température de Curie en fonction de la concentration présente un maximum aplati avant d'amorcer une décroissance régulière avec la composition ; les points de Curie des alliages contenant moins de 30% de vanadium s'écartent donc assez peu de 770°, point de Curie du fer pur. Nous avons utilisé un alliage à 25% de vanadium présentant un point de Curie à 750°C, et limité le temps d'oxydation par l'air à 8 minutes.

La figure 37 représente le pourcentage d'oxygène fixé.

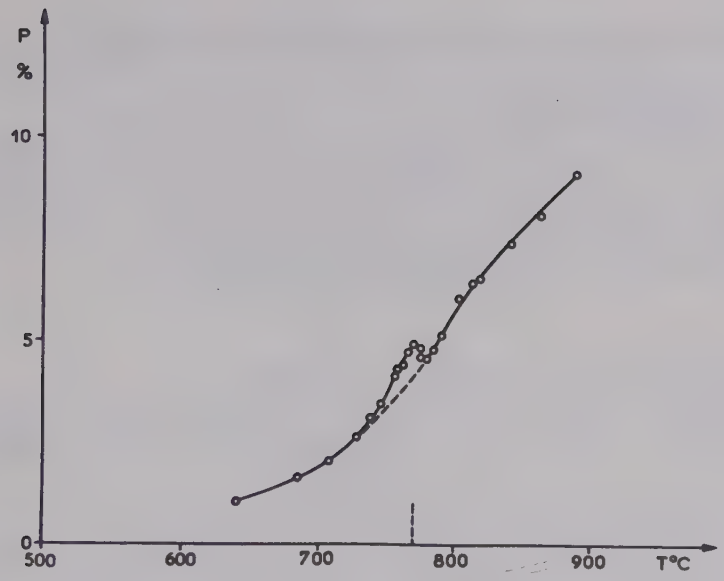


Fig 36 Oxydation de l'alliage à 50% de V en phase α

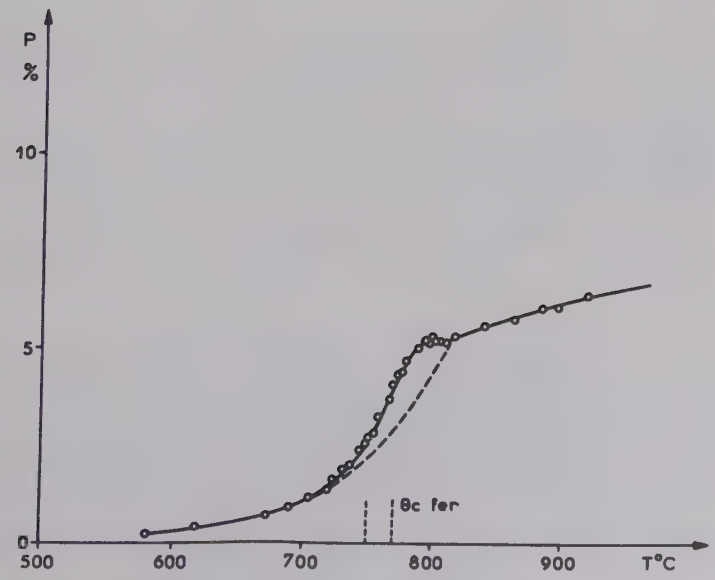


Fig 37 Oxydation de l'alliage à 25% de V

Nous pensons que les deux anomalies attendues se recouvrent.

D) Alliage à 77% de V

Pour cette composition l'alliage n'a plus la possibilité d'être ferromagnétique, même à basse température. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence d'anomalies, comme le montre la figure 38 relative à une durée d'oxydation de 5 minutes.

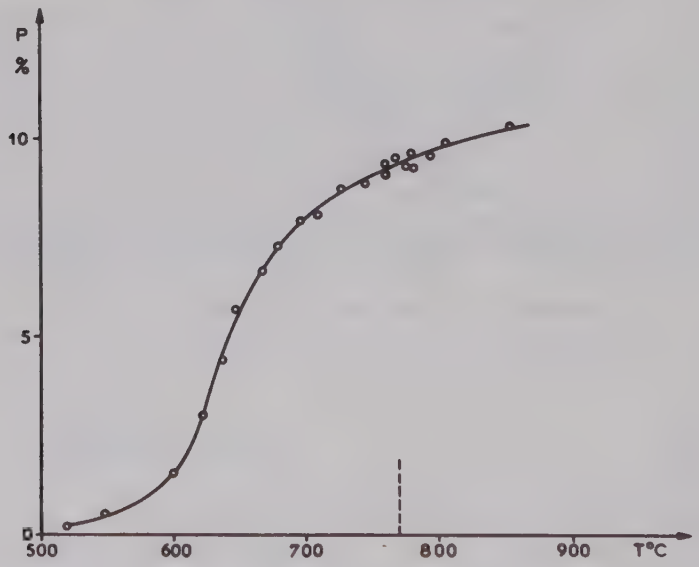


Fig 38 Oxydation de l'alliage à 77% de V

Nous voyons donc que dans le système Fe-V l'anomalie se manifeste uniquement dans le cas de solutions solides de type purement métallique, et sous réserve que la teneur en métal magnétogène soit suffisante. Il était donc intéressant d'étudier l'ampleur de l'anomalie en fonction de la concentration en métal ferromagnétique, dans le cas d'une solution solide de 1ère espèce. Nous nous sommes arrêtés à 2 systèmes :

- le système Ni-Cu qui présente une solution solide totale, et où les possibilités de ferromagnétisme disparaissent vers 60% de nickel.

- le système Co-Pd qui présente une solution solide presque totale, et dont les alliages sont ferromagnétiques jusqu'à des teneurs de l'ordre de 95% en poids de palladium.

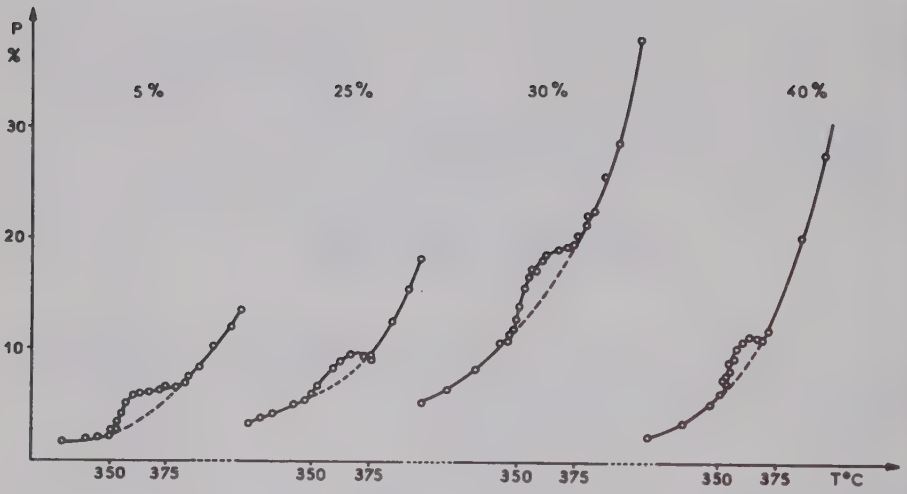
II. LE SYSTEME NICKEL-CUIVRE

Le diagramme Ni-Cu est caractérisé par l'existence d'une solution solide totale cubique faces centrées, et une décroissance linéaire de la température de Curie (22).

La mise en évidence d'une anomalie de réaction à une température de l'ordre de 300-400° posait le problème du choix d'un réactif. En effet, l'oxygène est pratiquement sans action sur les alliages de nickel, à ces températures. Aussi avons nous employé le chlore (voir chapitre I).

La chloruration des alliages Ni-Cu dans ce domaine de température ne semble pas avoir été étudiée jusqu'ici. La raison en est peut être la difficulté d'étude des produits de réaction. En effet, les chlorures formés à la surface des échantillons sont peu adhérents et hygroscopiques, donnant naissance en particulier à des hydrates mal cristallisés. Nous avons pu cependant vérifier, à l'aide d'un diffractomètre à compteur Geiger, que les chlorures formés sur des lames d'alliages Ni-Cu, étaient essentiellement les chlorures $NiCl_2$ et CuCl. Nous avons constaté, en outre, que le chlorure de nickel est toujours très abondant, alors que la formation de CuCl ne devient notable qu'au-delà de 350°C. Ceci nous conduit à penser que les mécanismes de chloruration et d'oxydation des alliages Ni-Cu sont analogues : la réaction préférentielle à l'interface est $Ni \rightarrow Ni^{++}$; la réaction $Cu \rightarrow Cu^{+}$ n'intervenant que lorsque l'alliage sous-jacent s'est suffisamment enrichi en cuivre.

Remarquons, enfin, que la mauvaise adhérence des chlorures ne peut que favoriser la pénétration du chlore à travers


P
%
30
20
10
5 %
25%
30%
40%
350
375
T°C

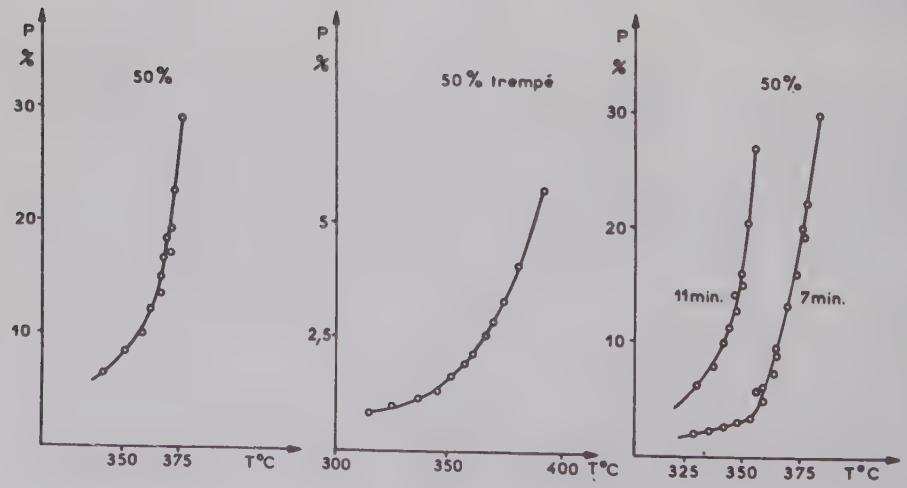

P
%
30
20
10
50%
350
375
T°C
P
%
5
2,5
50% trempé
300
350
400 T°C
P
%
30
20
10
50%
11min.
7min.
325
350
375
T°C

Fig.39

la couche réactionnelle et limite aussi l'influence de la diffusion. La reproductibilité délicate des mesures en est certainement une conséquence. La durée de réaction qui permet d'obtenir les meilleurs résultats est de 15 minutes.

Les quantités de chlore fixé, exprimées en %, pour divers alliages de composition 5%, 25%, 30%, 40% et 50% en poids de Cuivre sont représentés sur la figure 39. Nous voyons que l'anomalie n'est plus décelable pour la composition 50% en Cu.

Une comparaison quantitative des intensités des perturbations mises en évidence au point de Curie n'est pas simple : en effet, la résistance à la corrosion ne varie pas régulièrement avec la composition, et les mécanismes ne sont vraisemblablement pas les mêmes pour chaque alliage, comme le montre les transformées en coordonnées d'Arrhenius (Fig 40). Si la même loi cinétique $p^n = kt$ restait valable à toute température, les transformées $\log k = f\left|\frac{1}{T}\right|$ ou $\log p = f\left|\frac{1}{T}\right|$ seraient des droites de même pente. Nous voyons au contraire qu'ici nous devons écrire $k = k_1 e^{-w1/RT} + k_2 {}^{-w2/RT}$ avec des valeurs de W1 et W2 différentes selon la composition. Le rapport des aires a/b nous permet, cependant, de chiffrer l'ordre de grandeur de l'intensité de l'anomalie. (voir Chapitre I). Nous obtenons :

% Cu	5%	25%	30%	40%	50%
$\frac{a}{b}$	0,38	0,18	0,16	0,14	0

la décroissance de $\frac{a}{b}$ en fonction de la concentration est approximativement linéaire.

Malgré la réduction de la durée de réaction et malgré l'emploi d'un alliage trempé depuis 900°C afin d'éviter tout début d'ordre, phénomène toujours à craindre dans une solution solide aussi étendue, nous n'avons pu mettre en évidence le moindre effet Forestier pour la composition 50% (Fig 39). Cette observation confirme donc les travaux de SEIGNEURIN qui ne signale qu'un très faible effet Forestier dans le cas de la décomposition de l'acide formique sur un catalyseur Ni-Cu à 50% de cuivre.

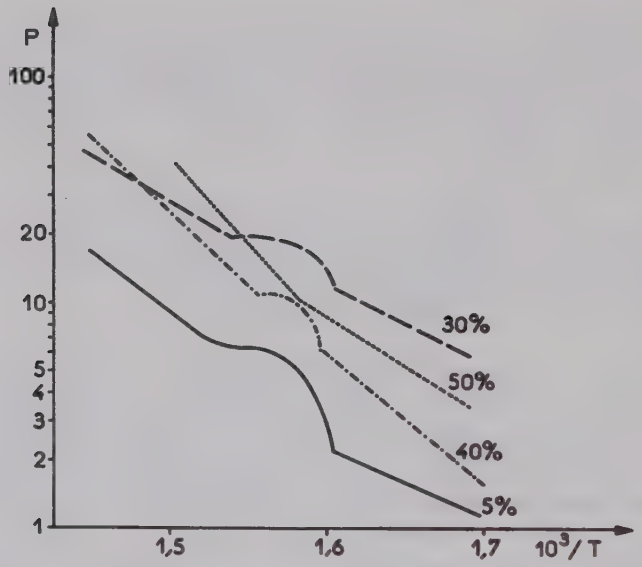


Fig 40 Chloruration de divers alliages Ni-Cu en coordonnées d'Arrhenius

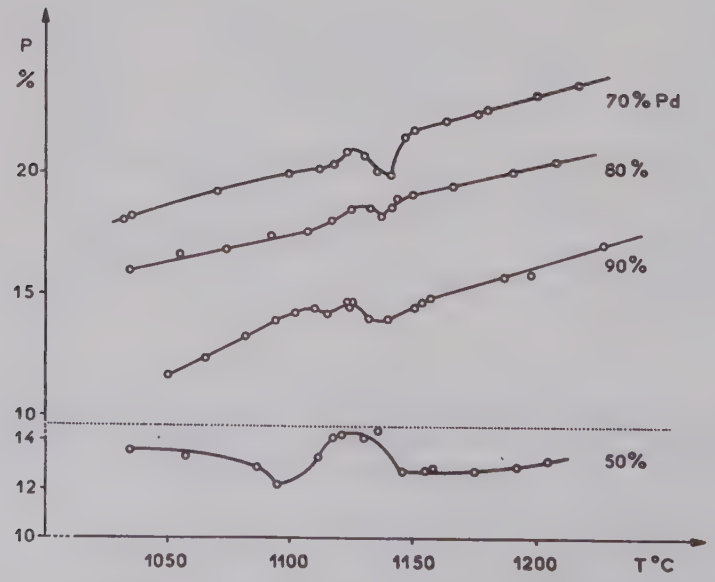


Fig 41 Pourcentage (par rapport au cobalt contenu) d'oxygène fixé par divers alliages Co-Pd.

En résumé, l'intensité de l'anomalie de réactivité au point de Curie du métal magnétogène décroît lorsque la teneur en constituant non magnétogène augmente. Aucun effet anormal n'a pu être décelé lorsque la dilution des atomes magnétogènes est telle que toute possibilité de ferromagnétisme est écartée.

II. LE SYSTEME COBALT-PALLADIUM

Le système cobalt-palladium présente, au point de vue de notre étude, deux particularités.

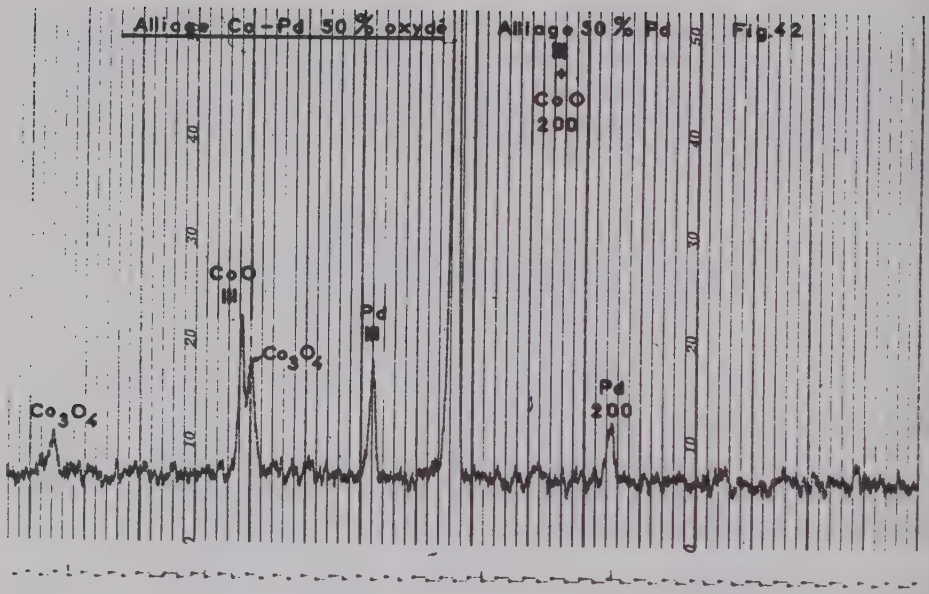
- si l'on excepte une zone étroite α, la phase prédominante est une solution solide de 1ère espèce cubique faces centrées, ferromagnétique jusqu'à des teneurs très élevées en palladium (22).

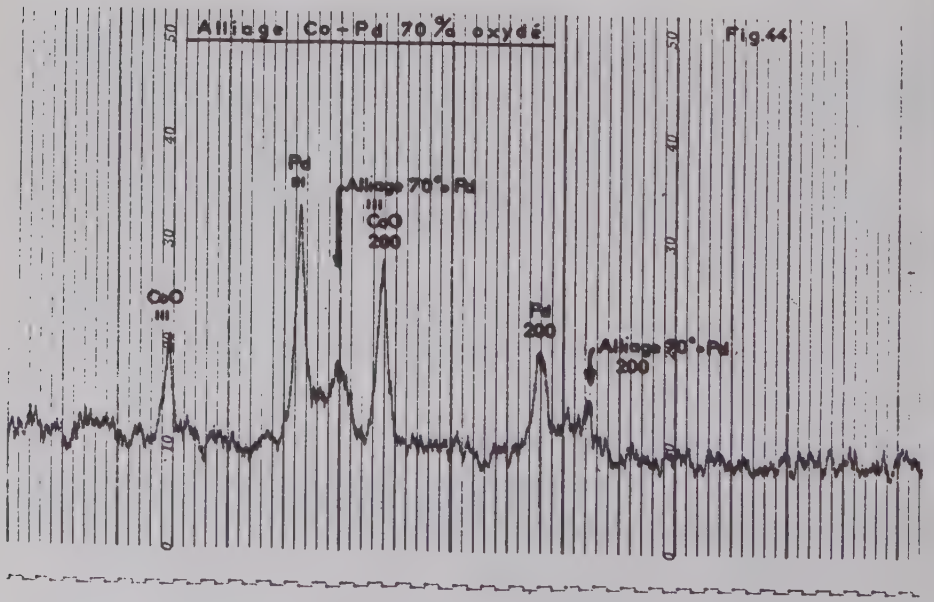
- le palladium n'est pas oxydable à haute température, donc seul le cobalt participe à la formation de couches d'oxydes.

La mise en évidence d'anomalies de réactivité a été possible au cours de l'oxydation sous air sec d'alliages de diverses compositions. Nous avons retenu trois alliages contenant respectivement 50, 70 et 90% en poids de palladium, soit 36, 55,5 et 83% atomique En raison de la valeur élevée de la température de Curie du cobalt, l'oxydation est rapide et il a été nécessaire de fixer la durée d'oxydation à 5 minutes (x), pour des limailles de dimensions comprises entre 150 et 400 μ.

Nous constatons (Fig 41) que les poids d'oxygène combiné au cobalt varient anormalement avec la température vers 1120°C, point de Curie du cobalt.

(x) L'étude de l'alliage à 90% atomique de Pd, primitivement prévue, n'a pu être effectuée pour cette raison, le cobalt passant pratiquement totalement à l'état d'oxyde.


Alliage Co-Pd 50 % oxyde
Alliage 30 % Pd
Fig.42
CoO
200
CoO
111
Co3O4
Pd
111
Co3O4
Pd
200


Alliage Co-Pd 70 % oxyde
Fig.44
Pd
111
Alliage 70 % Pd
CoO
200
CoO
111
Pd
200
Alliage 70 % Pd
200

L'intensité de cette anomalie décroît quand augmente la teneur en palladium, mais le phénomène reste encore décelable pour une concentration de 90%, soit 83% atomique de palladium. La forme particulière de cette anomalie peut être attribuée à l'importance non négligeable de la diffusion ; les coefficients de diffusion atteignent, en effet, des valeurs très élevées aux hautes températures.

L'analyse aux rayons X et la diffraction électronique montrent que l'oxydation donne naissance à du palladium métallique pur et à de l'oxyde CoO ; sauf dans le cas de l'alliage à 50% en poids de palladium, où l'on retrouve systématiquement la présence d'un peu de Co_3O_4 (Fig 42), dont l'instabilité au dessus de 900°C est pourtant admise (65). La micrographie (Fig 43) d'une particule de limaille oxydée d'un alliage à 70% de palladium nous permet de distinguer sous une pellicule externe d'oxydes une zone métallique très riche en palladium. Il s'établit donc un gradient de concentration entre l'alliage inattaqué et cette zone métallique. Cette hypothèse est confirmée par la diffraction par réflexion appliquée à des grains de limaille enrobés et polis. Sur le diagramme obtenu à l'aide du diffractomètre Philips à compteur Geiger, nous observons, entre les raies 111 et 200 du palladium formé et de l'alliage intact, un fond continu dû aux solutions solides intermédiaires (Fig 44).

Nous pouvons comparer ces résultats avec ceux obtenus par O. KUBASCHEWSKI et O. von GOLDBECK (66) lors de l'oxydation des alliages très voisins Ni-Pt. Ces auteurs examinent successivement les cinq réactions susceptibles de commander la cinétique d'oxydation :

(a) : diffusion du nickel dans l'alliage Ni-Pt
(b) : ionisation $Ni \rightarrow Ni^{++} + 2e^-$ à l'interface métal/oxyde
(c) : diffusion des ions Ni^{++} à travers l'oxyde NiO
(d) : diffusion des ions O^{--} dans la direction opposée
(e) : réaction $Ni^{++} \rightarrow NiO$ à l'interface NiO/oxygène

Il est généralement admis que la réaction (d) ne peut être le mécanisme régulateur (67). En raison de l'influence négligeable de la pression d'oxygène, KUBASCHEWSKI élimine aussi la réaction (e). Dans des conditions normales d'oxydation, l'hypothèse (b) (réaction d'ionisation) peut aussi être éliminée ; en effet les coeffi-

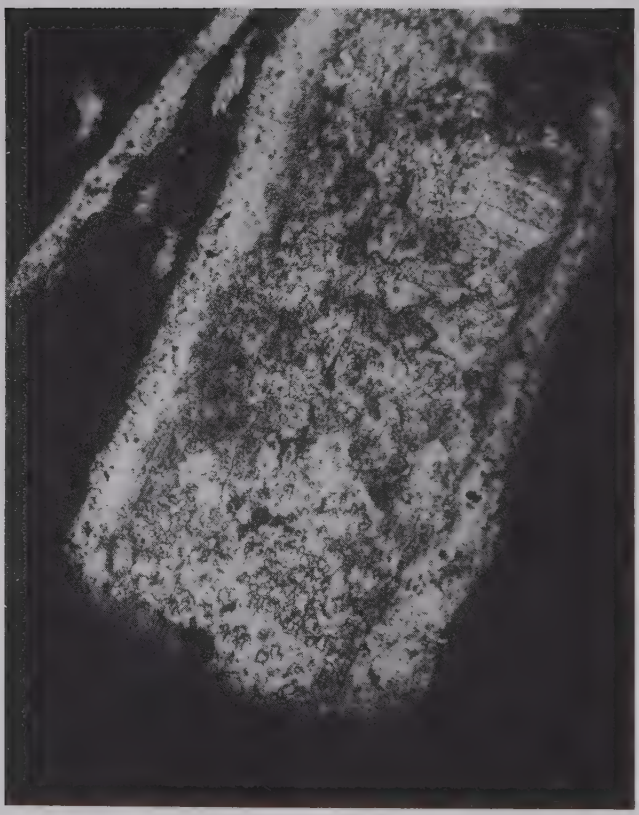


Fig 43 Micrographie d'une particule de limaille oxydée de Co-Pd à 70% de palladium

cients de diffusion varient peu avec la composition. Le mécanisme régulateur pourrait donc être, pensons-nous, l'ensemble des deux réactions (a) et (c) ; nous devons en effet nuancer l'opinion de KUBASCHEWSKI qui ne retient pas l'hypothèse (a) : les calculs effectués par C. WAGNER (68) à partir des résultats expérimentaux de KUBASCHEWSKI montrent, à 1100°C, un accord médiocre entre les vitesses d'oxydation expérimentales et les vitesses déduites de l'hypothèse (c).

De toute façon, il est difficile d'expliquer une variation anormale des taux d'oxydation à la température de Curie du cobalt à l'aide du mécanisme (c) (diffusion des ions Co^{++} dans l'oxyde). Nous sommes alors conduits à penser que l'anomalie de réactivité peut être dûe, soit à une perturbation du coefficient de diffusion du cobalt dans l'alliage au voisinage du point de Curie, soit à une réactivité anormale des atomes de cobalt en solution durant la transformation magnétique.

En résumé, l'étude du système Co-Pd nous permet d'affirmer que l'anomalie de réactivité au point de Curie du métal magnétogène est observable même dans les solutions solides ferromagnétiques où la teneur en métal magnétogène est très faible. Enfin, elle ne parait pas liée à l'apparition de métal magnétogène libre.

IV. LES SYSTEMES FER-ALUMINIUM ET COBALT-ALUMINIUM

Les systèmes Co-Al et Fe-Al illustrent le passage continu des solutions solides de première espèce aux combinaisons électroniques. Les alliages répondant exactement aux formules Co-Al et Fe-Al présentent un degré d'ordre non négligeable. Par ailleurs, dans ces alliages, c'est l'élément non magnétogène qui est le plus oxydable.

L. SEIGNEURIN ayant noté que l'alliage Fe-Al à 10% d'aluminium présentait une anomalie de réactivité au point de Curie du fer, nous avons limité notre étude à celle des composés FeAl et CoAl.

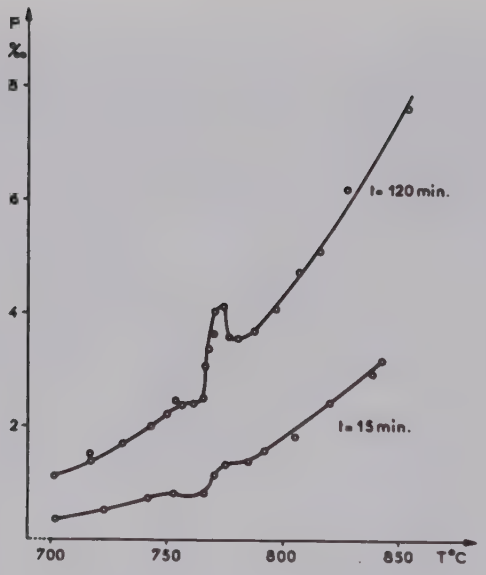


Fig 45 Oxydation de l'alliage FeAl

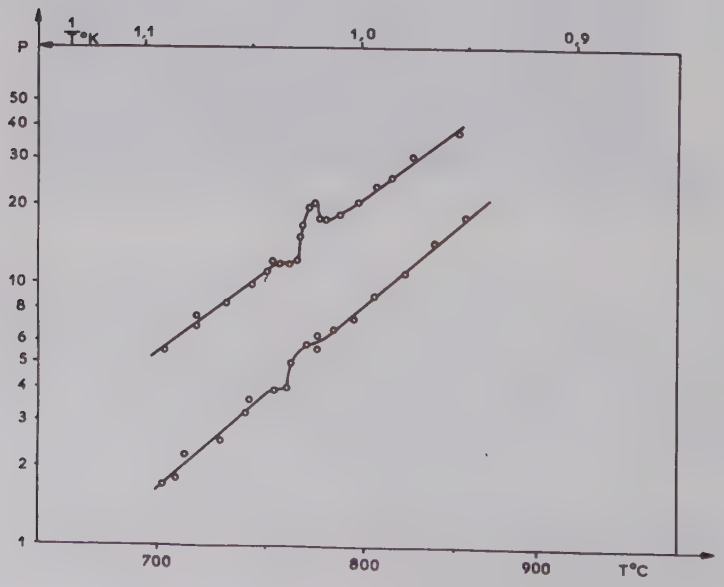


Fig 46 Même figure en coordonnées d'Arrhenius

Les alliages ont été préparés par fusion au four à induction, recuits à 1200°C, refroidis lentement puis fragmentés au mortier et enfin tamisés. En raison de la forte teneur en aluminium les taux d'oxydation sont faibles. Aussi, pour obtenir un résultat décelable par notre méthode gravimétrique, il a été nécessaire d'augmenter les durées de réaction, au risque d'augmenter l'influence de la diffusion.

La figure 45 représente le pourcentage d'oxygène fixé après 15 minutes et 2 heures d'oxydation, sous oxygène sec, de particules d'alliage FeAl de 100 à 150 µ. Nous observons une anomalie à 770°C, point de Curie du fer, du type effet Forestier. De plus, les transformées en coordonnées d'Arrhenius (Fig 46) permettent de penser que la diffusion est le mécanisme régulateur.

La figure 47 représente l'augmentation de poids après 15 minutes d'échantillons de Co-Al de granulométries différentes. Une anomalie est observée vers 1120° point de Curie du cobalt. Nous remarquons que l'effet Forestier se manifeste dans tous les cas, même pour les particules les plus grosses, où la contribution de la diffusion à l'oxydation globale est a priori la plus importante.

Cette étude a été complétée par celle de la cémentation par l'oxyde de carbone de l'alliage Fe-Al. Le degré d'avancement de la réaction après 60 minutes a été suivi d'abord par gravimétrie (Fig 48) ; mais les résultats pouvant prêter à discussion, nous avons effectué sur les échantillons carburés un dosage magnétique. En effet, l'analyse thermomagnétique indique la formation de cémentite et de fer, deux corps ferromagnétiques. Nous avons alors utilisé l'analyseur thermomagnétique Forestier-Chaudron de la façon suivante : à champ constant, la quantité p de produit nécessaire pour obtenir une déviation constante est inversement proportionnelle à la quantité des produits ferromagnétiques formés. La courbe $\frac{1}{p} = f(T)$ représente donc directement en unités arbitraires le degré d'avancement en fonction de la température. La figure 48 montre qu'au point de Curie la formation de cémentite et de fer est plus intense.

Deux réactions aussi différentes que l'oxydation et la carburation par l'oxyde de carbone apportent la preuve de l'exis-

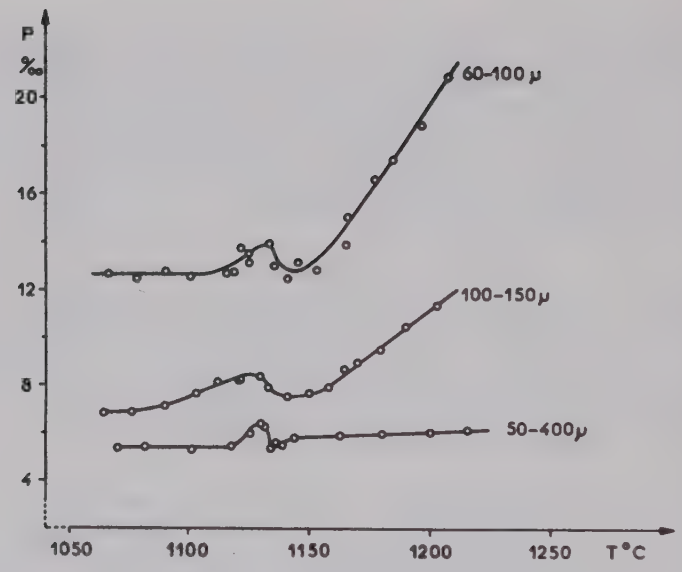


Fig 47 Oxydation de l'alliage CoAl

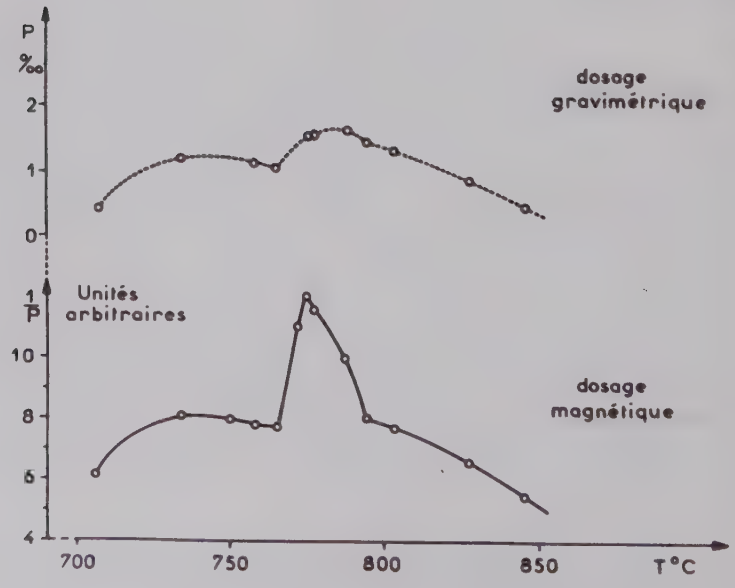


Fig 48 Cementation de l'alliage FeAl par Co

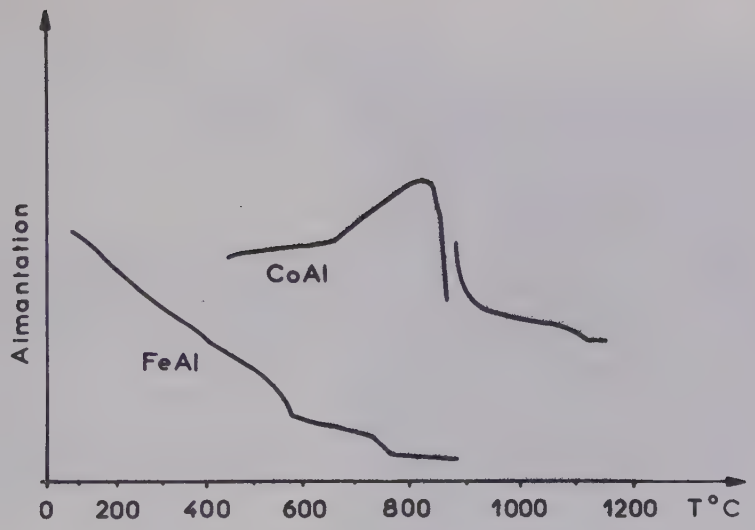


Fig.49

tence d'anomalies de réactivité dans les solutions solides ordonnées Fe-Al et CoAl. Cependant, pour la première fois au cours de nos travaux nous observons une réaction sélective de l'un des constituants, conduisant à l'obtention du métal ferromagnétique pur.

La présence de fer et de cobalt a été mise en évidence par analyse thermomagnétique (fig 49) de particules déjà oxydées ; la quantité de fer présente atteint 0,1%. La teneur en cobalt est du même ordre de grandeur. La présence de cobalt pratiquemment pur, mais cubique (paramètre de maille a = $3,53_5$ Å) (Fig 50) a été confirmée à l'aide de la diffraction électronique.
Une telle attaque sélective a déjà été signalée pour des teneurs en Al assez faibles (66) mais elle atteint ici un degré d'intensité remarquable puisque les alliages initiaux comportent 50% d'aluminium.

D'autre part, la diffraction électronique appliquée à des particules détachées des grains de limaille oxydée par l'action des ultra-sons basse fréquence a permis de déterminer la nature des produits d'oxydation. Dans l'alliage Fe-Al, entre 700 et 800°C (le seul oxyde qui se forme est Al_2O_3 (observation déjà faite par (69)). Co-Al,

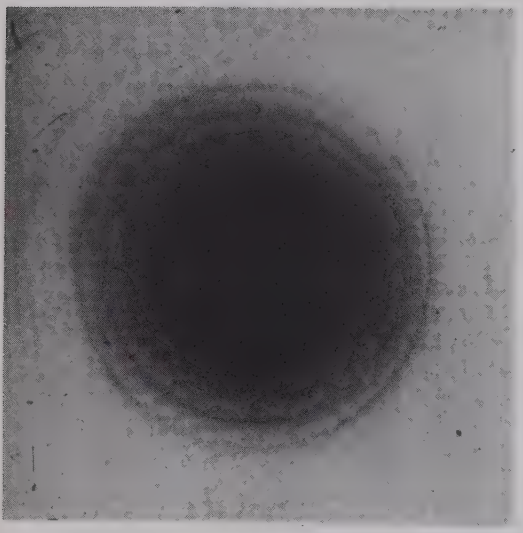


Fig 50. Microdiffraction d'une particule d'oxydes de l'alliage CoAl montrant la présence de Co cubique

entre 1100 et 1200°C, donne naissance à Al_2O_3 , CoO et vraisemblablement Al_2O_4Co.

En résumé les alliages Fe-Al et CoAl nous ont permis de montrer que l'anomalie de réactivité au point de Curie du métal magnétogène était décelable dans le cas de solutions solides ordonnées, assez pauvres en métal magnétogène. Mais, dans ce type d'alliages la formation, en cours de réaction, de faibles quantités de métal magnétogène libre est indiscutable.

CHAPITRE VII

TENTATIVE D'INTERPRETATION

Nous avons pu monter que l'anomalie observée à la température de Curie du métal magnétogène était un phénomène général, qui se manifeste systématiquement dans les phases de type purement métallique, mais disparaît dès que la liaison est altérée. Enfin, la dilution des atomes magnétogènes semble jouer un rôle non négligeable, puisque les anomalies observées s'estompent lorsque la teneur en élèment non ferromagnétique est trop élevée.

Aucune explication satisfaisante n'a jusqu'à ce jour pu être proposée. Une première hypothèse a consisté à lier les deux anomalies - celle observée au point de Curie de l'alliage et celle qui se manifeste au point de Curie du métal magnétogène - en admettant que les alliages étaient mal homogénéisés. Le soin apporté à la fabrication de nos alliages, les vérifications effectuées grâce aux rayons X et à l'analyse thermomagnétique nous permettent d'éliminer d'emblée cette suggestion.

Une seconde tentative a incriminé l'oxydation sélective avec formation de métal magnétogène libre. Il est en effet exact, et nous l'avons clairement montré, que, dans le cas des alliages FeAl ou CoAl, nous obtenons à une interface une accumulation de l'un des constituants à l'état pur. Cependant, cette façon de résoudre le problème est hâtive, en raison du nombre de résultats contradictoires. Il nous a paru nécessaire de classer les différents systèmes étudiés et d'examiner rapidement les mécanismes de réaction.

A) Réactions sélectives dans les alliages

Les réactions préférentielles sur l'un des constituants d'un alliage sont la règle générale, en raison d'affinités différentes

des métaux purs pour un métalloïde donné. Des exemples nombreux sont signalés dans le cas de l'oxydation en particulier. Mais la majorité des recherches a porté sur des alliages à faibles teneurs en additions. Les auteurs se sont peu souvent préoccupés d'examiner les mécanismes en fonction de la concentration ; ils ont ainsi souvent négligé les phases rencontrées au milieu des diagrammes.

Appelons FM l'alliage binaire réalisé à partir de F métal magnétogène et d'un autre métal M et étudié aux environs du point de Curie de F. Nous pouvons alors rencontrer :

1. des alliages où M est le métal le plus réactif. Ce sera le cas des alliages CoAl et FeAl vis à vis de l'oxydation, des alliages FeCr vis à vis de la cémentation ou de l'oxydation.

2. des alliages où F est le métal le plus réactif. Ce sera le cas des alliages CoPd ou FeNi (Ni joue le rôle de M) vis à vis de l'oxydation, des alliages FeAl vis à vis de la cémentation, des alliages Ni-Cu vis à vis de la chloruration.

3. des alliages où les mécanismes sont anormaux, par suite d'une oxydation catastrophique, comme les Fe-V (70).

Le schéma d'oxydation des alliages Fe-Al est une bonne illustration des mécanismes de réaction des alliages du premier groupe (Fig 51). Le mécanisme régulateur est l'un des processus suivants :

1) diffusion du métal M vers l'extérieur
2) diffusion du métal F vers l'extérieur
3) réaction d'oxydation interne $M \rightarrow M^{n+}$
4) réaction interfaciale $F \rightarrow F^{n+}$
5) diffusion de M^{n+} ou F^{n+} à travers les composés formés.

Le schéma d'oxydation des alliages CoPd résume assez bien les mécanismes de réaction des alliages du deuxième groupe (Fig 52) Le mécanisme régulateur peut être imputé à l'un des processus suivants:

1) diffusion du métal M vers l'intérieur
2) diffusion du métal F à travers la couche de M
3) réaction interfaciale $F \rightarrow F^{n+}$
4) diffusion de F^{n+} à travers le composé formé

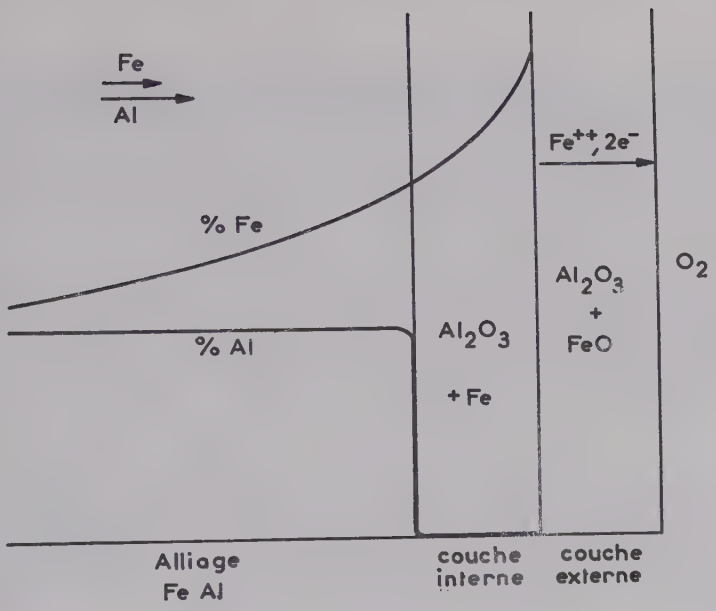

Fe
Al
$Fe^{++}, 2e^-$
% Fe
% Al
Al_2O_3
+ Fe
Al_2O_3
+
FeO
O_2
Alliage
Fe Al
couche
interne
couche
externe

Fig. 51

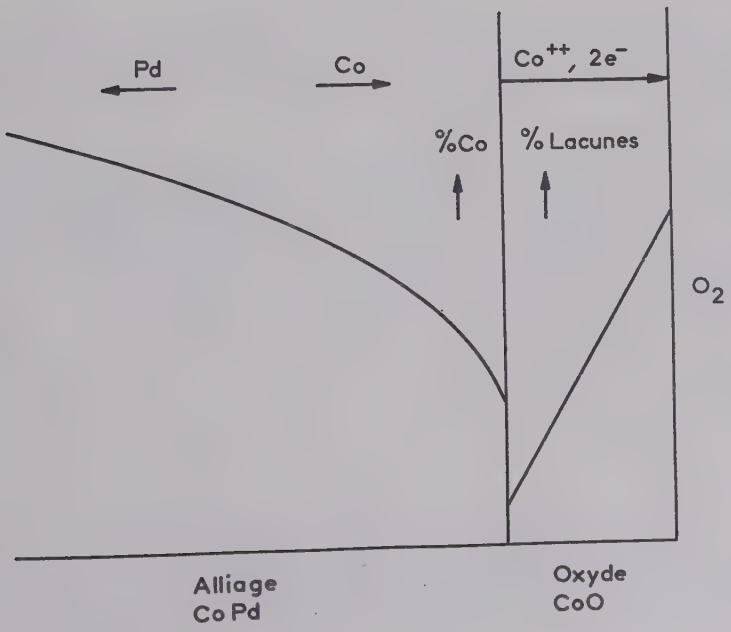

Pd
Co
$Co^{++}, 2e^-$
%Co
% Lacunes
O_2
Alliage
Co Pd
Oxyde
CoO

Fig. 52

Les alliages Fe-V représentent un cas particulier où les vitesses d'apport d'oxygène sont perturbées par la fusion de l'oxyde V_2O_5. Le mécanisme régulateur est alors la dissolution des composés oxygénés du Fe et du V dans V_2O_5. Mais il existe certainement une réaction interfaciale $Fe \rightarrow Fe^{++}$.

Nous voyons que les deux seules réactions mettant en jeu des atomes F sont

- une réaction de diffusion de F à travers un métal
- une réaction d'ionisation

Il est difficile de concevoir une perturbation au point de Curie de la migration de F à travers un métal. Des anomalies de diffusion ont bien été signalées (57,60) mais le milieu de diffusion est lui-même ferromagnétique. Nous sommes donc conduits à penser que le phénomène observé a pour cause une accélération de la cinétique de la réaction d'ionisation des atomes magnétogènes.

Les durées de réaction, la liaison chimique, la concentration dans les alliages ont une influence caractéristique sur l'apparition du phénomène. Les explications suivantes peuvent être retenues :

1. Au cours des premiers instants de la réaction l'effet ne se manifeste pas, parce que les amas ferromagnétiques ne sont pas encore formés ; au bout d'une certaine durée de réaction, l'effet ne se manifeste plus car la diffusion ne fournit plus suffisamment vite l'oxygène nécessaire à l'accélération de l'oxydation interne.

2. La liaison chimique a une influence décisive sur la diffusion des atomes. Dans les alliages où la liaison n'est plus du type métallique pure, les sites atomiques ne sont plus équivalents et la formation par diffusion de particules ferromagnétiques devient difficile voire impossible.

3. Pour de fortes concentrations en atomes non magnétogènes, la diffusion parvient à créer des particules de métal F pur ; mais on conçoit qu'il puisse exister une concentration limite à partir de laquelle les amas formés ont des dimensions inférieures à celles du domaine critique, provoquant par là la disparition du phénomène.

B) Application aux alliages du premier groupe

Cette interprétation ne présentait pas de difficultés pour les anomalies au point de Curie du métal pur. Dans les alliages du premier groupe, nous avons pu mettre en évidence la formation de métal magnétogène à l'état pur. Ces particules ferromagnétiques ne se forment pas à la surface des échantillons, mais sont isolés de l'atmosphère réactive par un produit réactionnel fromé à partir de l'autre métal présent. Il est donc naturel d'admettre que les perturbations cinétiques affectent un processus réactionnel sous les couches les plus externes, par exemple l'oxydation interne.

Nous pouvons alors transposer presque intégralement l'interprétation que nous avons proposée dans la première partie de ce travail aux anomalies de réactivité observées au point de Curie du métal magnétogène.

L'effet prépondérant est dans ce cas l'effet Forestier Nous noterons enfin qu'il est difficile de se prononcer définitivement sur l'existence d'un effet Hedvall au sens où nous l'avons entendu au chapitre IV. En effet, il ne fait pas de doute que la présence de deux élèments ne peut que favoriser la possibilité de mécanismes différents à des températures différentes : ceci se traduit par des énergies d'activation différentes. Il serait cependant curieux que la température de transition, séparant des domaines de validité de deux mécanismes, soit systématiquement la température de Curie du métal magnétogène. Mais, l'étude cinétique complète des réactions étudiées sur nos alliages n'ayant pas été faite, un doute peut subsister.

C) Application aux alliages du second groupe

Lorsque des particules ferromagnétiques ne se forment pas au cours de l'oxydation sélective, il est plus difficile d'admettre une influence du point de Curie. Nous supposerons donc là encore

l'existence, au moins d'une façon transitoire, de petits amas ferromagnétiques, qui pourraient être de deux types.

Un premier type d'amas ferromagnétiques serait constitué par des couches extrêmement minces à l'interface métal-oxyde. L'existence de telles couches ferromagnétiques n'a théoriquement rien d'impossible. M.J. KLEIN et R.S. SMITH (71) ont prévu que des films monoatomiques pouvaient être ferromagnétiques, mais avec une température de Curie très inférieure à la température massique ; C.A. NEUGEBAUER (39) a pu montrer que la température de Curie du nickel atteint sa valeur normale pour des épaisseurs d'environ 20 Å (environ 6 à 7 couches atomiques). Il est bien évident que la détermination du point de Curie de telles couches, par les méthodes thermomagnétiques, est impossible, en présence d'oxydes déjà formés, par suite de leur destruction au cours du chauffage. Si l'existence de telles couches pouvait être prouvée, nous pourrions alors invoquer une activation du métal magnétique à la température de Curie.

Cependant dans le cas de notre alliage Cobalt-palladium, où le palladium ne s'oxyde pas, nous avons vu que, même pour des concentrations de 83% atomique de palladium, une anomalie était encore décelable. L'existence,à la suite de la diffusion,d'un film continu de cobalt à l'interface métal-oxyde parait difficile pour des concentrations aussi fortes en palladium. Nous sommes obligés d'admettre alors que le cobalt se rassemble en amas ferromagnétiques plus importants,de la dimension du domaine critique (14.10^6 Å^3). Mais ceci suppose alors que la réaction d'oxydation débute: préférentiellement sur des centres très riches en cobalt. Pendant l'oxydation de ces centres, il se formerait,par diffusion,du cobalt,d'autres centres constitués de cobalt pratiquement pur, qui seraient alors oxydés à leur tour. La vérification de ce mécanisme ne peut être faite à pression ordinaire. Il serait nécessaire d'étudier le mécanisme du début d'oxydation des alliages cobalt palladium,par exemple sous pression réduite ou sous atmosphère moins oxydante.

Au cas où nous ne pourrions retenir l'une de ces deux hypothèses, il nous faudrait envisager le point de Curie non plus comme une propriété de l'état cristallin, mais comme une propriété atomique.

Une telle hypothèse se heurte aux théories actuelles du ferromagnétisme, bien que la théorie des bandes prédise encore le ferromagnétisme à la limite de la séparation atomique infinie (72).

D) Conclusion

Nous constatons qu'une interprétation générale des anomalies observées dans les alliages, au voisinage du point de Curie du métal magnétogène, ne peut encore être proposée. Des mécanismes peuvent être avancées dans chaque cas particulier, mais ils suggèrent encore un grand nombre d'hypothèses. En particulier le rapprochement du comportement polarographique du gadolinium et de l'oxydation des alliages cobalt-palladium peut conduire à envisager la possibilité d'un comportement particulier de l'atome à la température de Curie, malgré les difficultés énormes soulevées par cette idée.

CONCLUSION

Nos recherches ont permis d'apporter de nombreux éclaircissements sur la question de la réactivité chimique au voisinage des points de transformations du second ordre.

En approfondissant, dans un faible intervalle de température, l'étude de la cinétique d'oxydation du fer, nous avons nettement séparé les domaines de validité des deux effets Hedvall et Forestier, qui très souvent sont superposés. Corrigeant certaines conclusions partielles de travaux antérieurs, nous avons montré que le facteur prédominant était la durée de la réaction. L'effet Forestier est caractéristique des stades initiaux des réactions mettant en jeu des particules ferromagnétiques, mais s'estompe lorsque le mécanisme régulateur devient la diffusion des ions.

L'étude par voie électrochimique de l'ionisation et de la décharge du gadolinium nous a permis de montrer que l'effet Forestier était limité à un faible intervalle de température, et pouvait s'interprêter comme une accélération de la cinétique d'une réaction d'ionisation. Nous avons alors été conduits à proposer l'existence d'un état excité à la température de Curie, et plus généralement aux températures de transformation du second ordre.

Cependant, le facteur prédominant ne doit pas faire oublier que d'autres facteurs régissent l'apparition d'anomalies de réactivité. En particulier, le rapport surface sur volume joue un rôle non négligeable. Par contre dans les alliages, l'influence de la concentration ne semble pas, tout au moins dans l'intervalle envisagé, avoir un rôle prépondérant.

Si les raisons de l'apparition de l'effet Forestier paraissent claires, il n'en va pas de même pour l'effet Hedvall. Nous avons vu en effet que les énergies d'activation de l'oxydation du fer étaient très variables suivant la loi cinétique considérée.

Si la diffusion favorise la mise en évidence de cet effet, elle n'en est vraisemblablement pas la cause directe, comme le montrent les résultats antérieurs sur les réactions catalytiques.

L'effet Hedvall doit alors être considéré comme une superposition de plusieurs phénomènes : réaction chimique initiale, diffusion des atomes dans le métal, des ions dans les produits réactionnels. Nous retiendrons enfin que l'effet Hedvall semble limité aux transformations magnétiques ; sur cette base nous avons proposé un modèle permettant d'expliquer alors qualitativement le stade purement réactionnel de cet effet.

Enfin, nous avons apporté une contribution supplémentaire à la démonstration de la généralité des anomalies de réactivité aux points de transformation du second-ordre, en mettant en évidence une transformation ordre-désordre, non encore signalée, dans les alliages Fe-V en phase σ.

Les résultats contenus dans la seconde partie de ce travail ont aussi permis de franchir un pas important dans la connaissance des anomalies de réactivité, qui se manifestent dans les alliages au point de Curie du métal magnétogène. Nous avons pu montrer, grâce à l'étude cinétique des alliages fer-nickel, que l'effet Forestier apparaissait, là encore , pour des temps de réaction faibles. Les autres facteurs influençant la mise en évidence de ce dernier type d'anomalies sont : le rapport surface sur volume des échantillons, la liaison chimique, la concentration des éléments de l'alliage. Une interprétation générale présente des difficultés, dues à la formation non systématique de métal magnétogène pur, au cours de la réaction chimique. La transposition de l'interprétation proposée aux points de transformation du second ordre des métaux et alliages n'est acceptable que

dans le cas de la formation définitive ou transitoire de constituant magnétogène pur. Nos résultats obtenus, lors de l'oxydation de l'alliage cobalt-palladium, ou lors de l'étude polarographique du gadolinium, pourraient laisser présager un comportement atomique anormal aux environs de la température de Curie. Mais les données expérimentales sur les anomalies de réaction, sans formation décelable d'amas ferromagnétiques, sont encore trop peu nombreuses pour étayer définitivement une telle hypothèse.

En résumé, ce travail permet d'affirmer de façon certaine que les transformations du second ordre ont une influence parfois considérable sur l'activité chimique des métaux et alliages, que cette influence peut se manifester de diverses manières, mais que, dans tous les cas, cette influence est liée à l'état électronique des surfaces réactives.

BIBLIOGRAPHIE

1. J.A. HEDVALL et L. WIRKDAHL Z. Elektrochem. 46 (1940) 455
J.A. HEDVALL Z. anorg. u. allg. Chem. 243 (1940) 231
J.A. HEDVALL et U. ROSEN Z. anorg. u. allg. Chem. 229 (1936) 413
voir aussi J.A. HEDVALL Reaktionsfähigkeit fester Stoffe Leipzig 1938

2. F. de CARLI et N. COLLARI Ann. di Chimica 60 (1950) 117

3. C.A. PHALNIKAR, E.B. EVANS et W.M. BALDWIN J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 429

4. G. TAMMAN et G. SIEBEL Z. anorg. Chem. 148 (1925) 297

5. A. HEDVALL, R. HEDIN et PERSON Z. anorg. Chem. 27 (1934) 196

6. H. FORESTIER et R. LILLE C.R. 204 (1937) 265 et 1254

7. G. COHN Svensk Kem. Tidskr 52 (1940) 49

8. A. Van ITTERBEECK, P. MARIENS et I. VERPOORTEN Nature 155 (1945) 668

9. E. JUSTI et G. VIETH Z. NaturForschung 8a (1953) 538
G. VIETH Z. NaturForschung 10a (1955) 330

10. V.A. LAVRENKO et G.M. DZYUBENKO Russian J. Phys. Chem. 38 (1964) 1273

11. G.M. SCHWAB et M. GOETZELER Z. Physik. Chem. (NF) 2 (1954) 1 et 4 (1955) 148

12. H. FORESTIER et G. NURY C.R. 227 (1948) 280

13. L. SEIGNEURIN et H. FORESTIER C.R. 243 (1956) 2052
L. SEIGNEURIN Thèse, Strasbourg (1960)

14. H. UHLIG et A. de BRASUNAS J. Electrochem. Soc. 97 (1950) 448

15. H. UHLIG, J. PICKETT et J. MACNAIRN Acta Met. 7 (1959) 111

16. J. PAIDASSI dans L'oxydation des métaux - Tome II Gauthier-Villars Paris (1964) p. 46

17. M.H. DAVIES, M.T. SIMNAD et C.E. BIRCHENALL Trans. AIME 191 (1951) 889 et 197 (1953) 1250

18. J. PAIDASSI Rev. Metallurgie 54 (1957) 569
Acta Met. 6 (1958) 184 et 4 (1956) 227 - voir aussi 16

19. O. KUBASCHEWSKY et B.E. HOPKINS Oxidation of metals and alloys - Butterworths - London (1962) p.77

20. W. FEITKNECHT Z. Electrochem. 35 (1929) 142 et 36 (1930) 16
F.J. WILKINS Z. Electrochem. 35 (1929) 500

21. J. BENARD et J. TALBOT C.R. 226 (1948) 912

22. M. HANSEN Constitution of binary alloys MC Graw Hill New York (1958)

23. KRUPKOWSKI Rev. Métallurgie 26 (1929) 131 et 193
DAVID Rev. Nickel (1959) 3

24. J.P. MEYER et C. WOLFF C.R. 246 (1958) 576

25. J. JAFFRAY Ann. de Physique t.3 (1948) 5 - 135

26. O. KUBASCHEWSKY et E. LL. EVANS Metallurgical Thermochemistry Pergamon Press - London (1958)

27. H. BOMMER et E. HOHMANN Z. anorg. u. allg. Chem. 248 (1941) 357 et 397

28. F.H. SPEDDING et J.P. FLYNN J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 1474

29. E.A. OWEN et A.H. SULLY Phil. Mag. 27 (1939) 614

30. W.M. LATIMER Oxidation potentials Prentice Hall

31. Handbook of thermophysical properties of solid materials I. Macmillan - New York 1961 p.289

32. M. POURBAIX Atlas d'équilibres électrochimiques - Gauthier Villars Paris , 1963

33. R.C. BATES Electrometric pH determinations Wiley - New York (1954) p. 201

34. S.W. RABIDEAU et G. GLOCKLER J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 1342

35. D.J.G. IVES et G.J. JANZ Reference Electrodes - Academic Press - New York (1961) p 161

36. R. BRACHET Thèse Clermont Ferrand (1943)

37. J.K. PRALL et P.R. DOIDGE Nature 199 (1963) 800

38. G. RADO et H. SUHL Magnetism III - Academic Press New York (1963) p. 272

39. C.A. NEUGEBAUER Z. angew. Phys. 14 (1962) 182

40. H. FORESTIER et G. NURY C.R. 229 (1949) 123

41. G. PARRAVANO J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 1497
G. PARRAVANO J. Chem. Phys. 20 (1952) 342

42. A. CIMINO, E. MOLINARI et G. ROMEO Communication personnelle
E. MOLINARI Z. Physik. Chem. (NF) 16 (1958) 101

43. Theory of Alloy Phases - ASM Cleveland (1956) P. DUWEZ p. 243
P. BECK O.O.R. US Army Conference on basic research in metallurgy. Durham mars 1958

44. J.S. KASPER et R.M. WATERSTRAT Acta Cryst. 9 (1956) 289
voir aussi Theory of Alloy Phases ASM Cleveland (1956) p. 264

45. P. BASTIEN et G. POMEY C.R. 240 (1955) 866
G. POMEY Thèse Paris 1955

46. N. MARCONE et J.A. COLL, Acta met. 12 (1964) 741

47. W.B. PEARSON et W. HUME-ROTHERY J. Inst. Met. 80 (1952) 641

48. K.P. BELOV, G.I. KATAEV et R.Z. LEVITIN Résumé dans cobalt 12 (1961) réf. 12.93
S. KARASHIMA, H. OIKAWA et T. WATANABE Acta Met 14 (1966) 791

49. M.J. LAUBITZ Canadian J. Phys. 38 (1960) 887
A.W. FOSTER Phil. Mag. 18 (1934) 470
B. SVENSON Ann. Physik 22 (1935) 97

50. J.F. BELL Phil. Mag. 8e série (1957) 1113

51. A.R. UBBELHODE J. de Chim. Phys. 47 (1950) 285

52. H. UHLIG Acta Met. 4 (1956) 541

53. E. RIDEAL et O. WANSBROUGH-JONES Proc. Roy. Soc. 123A (1929) 202

54. A.B. CARDWELL Phys. Rev. 76 (1949) 125 et 92 (1953) 554

55. Résumé des idées de HUME-ROTHERY, PAULING, MOTT et ZENER dans W. HUMEROTHERY et G.V. RAYNOR The structure of metals and alloys. Inst of Metals London 1954

56. L. PAULING ASM Theory of Alloy Phases (1956) p. 220

57. F.S. BUFFINGTON, K. HIRANO et M. COHEN Acta Met. 9 (1961) 434

58. T.P. HOAR et L.E. PRICE Trans. Faraday Soc 34 (1938) 867

59. K. HAUFFE Metalloberfläche A 8 (1954) 97
J. MOREAU et M. CAGNET Rev. Metal. 55 (1958) 1091

60. K. HIRANO, M. COHEN et B.L. AVERBACH 9 Acta Met. 9 (1961) 440

61. W.W. SMELTZER Acta Met. 7 (1959) 191

62. H. FORESTIER et G. NURY C.R. 242 (1956) 1297

63. J. BENARD et J. MOREAU Rev. Metal. 47 (1950) 317
R.T. FOLEY, J.U. DRUCK et R.E. FRYXELL J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 440

64. T.V. PHILIP et P.A. BECK J. Metals Trans. AIME 9 (1957) 1269

65. G. VALENSI Métaux et corrosion 25 (1950) 283
T. ANDO et R. UMEMOTO Ceramic abstracts (1952) 151i

66. O. KUBASCHEWSKI et O. von GOLDBECK J. Inst. Metals 76 (1949) 255

67. N.F. MOTT Trans. Far. Soc. 36 (1940) 472 et 43 (1947) 429

68. C. WAGNER J. Electrochem. Soc. 99 (1952) 369

69. P. PEPIN, L. TERTIAN et J.J. TRILLAT C.R. 252 (1961) 1885

70. J. BENARD L'oxydation des métaux Gauthier Villars Paris 1962

71. M.J. KLEIN et R.S. SMITH Phys. Rev. 81 (1951) 378

72. J. CALLAWAY Energy band theory - Academic Press New York 1964

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

Première Partie
REACTIVITE CHIMIQUE AU VOISINAGE DU POINT
DE CURIE DES METAUX ET ALLIAGES

Chapitre I : Limites d'existence de l'anomalie observée à la température de Curie d'un métal pur 4

I - Position du Problème 4
II - Influence de la granulomètrie 7
III - Influence de la durée de réaction. Etude Cinétique de l'oxydation du fer 8
IV - Influence de la concentration dans les alliages 23

Chapitre II : Approche thermodynamique 27

I - Enthalpies de Réaction - Détermination de l'enthalpie de la réaction $Gd \rightarrow Gd^{+++}$ 28
II - Entropie de Réaction
A. Electrode Gd/Gd^{+++} 33
B. Etude polarographique du Gadolinium 38
C. Interprétation 40

Chapitre III: Généralisation aux transformations de deuxième espèce 43

Chapitre IV : Interprétation

I - Interprétations antérieures 48
II - Interprétation Proposée
- Effet Forestier 51
- Effet Hedvall 53
- Application à l'oxydation du fer 56

Deuxième Partie
LES ANOMALIES DE REACTIVITE CHIMIQUE
DANS LES ALLIAGES
AU POINT DE CURIE DU METAL MAGNETOGENE

Chapitre V : Limites du Phénomène - Généralités 62

I - Influence de la granulomètrie 62
II - Influence de la Durée de Réaction - Etude Cinétique de l'oxydation d'un alliage Fe-Ni .... à 30% de Ni 63

Chapitre VI : Limites du Phénomène - Etude de systèmes binaires 67

I - Le système Fer-Vanadium 68
II - Le système Nickel-Cuivre 73
III - Le système Cobalt-Palladium 77
IV - Les systèmes Fer et Cobalt-Aluminium 81

Chapitre VII: Tentative d'interprétation 87

CONCLUSION 94

BIBLIOGRAPHIE 97

Propositions données par la Faculté

"Structures de bandes des métaux de transition".

Strasbourg, le 24 février 1967
Le Président du Jury

signé : H. FORESTIER

VU
Strasbourg, le 24 février 1967
p. LE DOYEN
L'Assesseur
signé : J. BRENET

VU et permis d'imprimer
Strasbourg le 27 février 1967

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

signé : M. BAYEN